

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/091781 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 27/24, 31/30, (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号虎ノ門第一ビル 9 階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005492
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 16 日 (16.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-112421 2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003) JP
特願2003-129856 2003 年 5 月 8 日 (08.05.2003) JP
特願2004-070191 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細谷 守 (HOSOYA, Mamoru) [JP/JP]. 北 昭憲 (KITA, Akinori) [JP/JP].
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

[続葉有]

(54) Title: CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, CATALYTIC ELECTRODE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, MEMBRANE/ELECTRODE UNION, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 触媒及びその製造方法、触媒電極及びその製造方法、膜一電極接合体、並びに電気化学デバイス

(57) Abstract: In a process for producing an oxygen reduction catalyst constituted of a nitrogenous active carbide, comprising pulverizing a mixture of carbonaceous solid raw material (coal base binder pitch) and nitrogenous organic compound (melamine, etc.), or a nitrogenous organic polymeric compound (polyacrylonitrile, melamine resin, etc.), firing the powder and subjecting the firing product to steam activation, controlling of the ratio of nitrogen presence at surface and the presence ratio of carbon participating in shakeup process and controlling so as to increase the spin concentration of unpaired electron exhibiting Curie paramagnetism are performed by selecting the temperature at which the firing is conducted and selecting the mixing ratio of carbonaceous solid raw material and nitrogenous organic compound or the material of nitrogenous organic polymeric compound. In the incorporation thereof in an electrical device, the catalyst is mixed with an ion conductive polymer and formed into a catalyst layer to thereby smooth the transfer of ions and electrons. In the application thereof to a polymer electrolyte type fuel cell, an MEA is produced. Thus, there can be provided a catalyst constituted of a nitrogenous active carbide and a process for producing the same, and further provided an electrochemical device in which this catalyst is incorporated.

(57) 要約: 炭素質固体原料 (石炭系バインダーピッチ) と窒素含有有機化合物 (メラミンなど) との混合物、又は窒素含有有機高分子化合物 (ポリアクリロニトリルやメラミン樹脂など) を粉末状にして焼成後、水蒸気賦活して窒素含有活性炭化物からなる酸素還元触媒を製造するに際して、焼成を行う温度、炭素質固体原料と窒素含有有機化合物との混合比率、又は窒素含有有機高分子化合物材料の選択によって、表面における窒素の存在率やシェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率、また、キュリー常磁性を示す不対電子のスピン濃度が高くなるように制御する。電気デバイスへの組み込みでは、触媒とイオン伝導性高分子とを混合して触媒層を形成してイオンや電子の移動をスムーズにし、高分子電解質型燃料電池への適用では、MEAを作製する。これにより、窒素含有活性炭化物からなる触媒及びその製造方法、並びにこの触媒を用いた電気化学デバイスを提供することができる。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

触媒及びその製造方法、触媒電極及びその製造方法、膜－電極接合体、並びに電気化学デバイス

5

技術分野

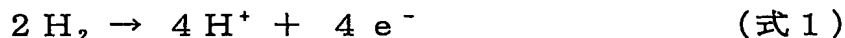
本発明は、高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池の酸素還元触媒等に用いて好適な、活性炭化物からなる触媒及びその製造方法、並びにこの触媒を用いた電気化学デバイスに関するものである。さらに、本
10 発明は、高分子電解質型燃料電池等に用いて好適な触媒、触媒電極及びその製造方法、膜－電極接合体(M E A : Membrane-Electrode Assembly)、並びに電気化学デバイスに関するものである。

背景技術

15 燃料電池は、燃料が酸化される際に発生する燃焼熱を高い効率で電気エネルギーに変換することを可能にする装置である。

例えば、高分子電解質型燃料電池（以下、P E F Cと略記する。）は、主として燃料極、酸素極、及び両電極間に挟持された水素イオン（プロトン）伝導膜で構成され、燃料と酸素との反応による起電力が燃料極と
20 酸素極との間に発生する。また、リン酸型燃料電池（以下、P A F Cと略記する。）では、電解質としてリン酸からなる電解液が用いられる。

燃料が水素である場合には、燃料極に供給された水素は、下記（式1）



の反応により燃料極上で酸化され、燃料極に電子を与える。生じた水素イオン H^+ は、P E F Cであれば水素イオン伝導膜を介して、また、P
25 A F Cであれば電解液を通じて酸素極へ移動する。

酸素極へ移動した水素イオンは、酸素極に供給される酸素と下記（式 2）



のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素極から電子を
5 取り込み、還元される。

このようにして、燃料極では水素が酸化され、酸素極では酸素が還元
され、燃料電池全体では下記（式 3）



の水素の燃焼反応が進行する。このとき、電流が酸素極から燃料極へ流
10 れ、燃料電池から電気エネルギーを取り出すことができる。

（式 1）及び（式 2）の反応は、自発的に進む反応ではあるが、活性化エネルギーが大きい。このため、一般的な P E F C や P A F C の動作温度で十分な反応速度を実現するには、白金等の触媒の助けが必要になる。そこで、多くの P E F C や P A F C では、触媒である白金又は白金
15 合金等をアセチレンブラックや活性炭などに担持し、これをカーボンシートやカーボクロスなどの炭素系の導電性多孔質支持体の表面に塗布したものを、燃料極及び酸素極として用いている（特開 2 0 0 0 - 3 5 3 5 2 8 号公報（第 6 及び 7 ページ、図 1）参照。）。

図 1 6 A 及び図 1 6 B は、従来の P E F C に用いられている電極等の
20 1 例を示し、電極及び水素イオン伝導膜の概略断面図（図 1 6 A）と、膜－電極接合体（M E A : Membrane-Electrode Assembly）の概略断面図（図 1 6 B）である。

酸素電極 1 5 1 では、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体 1 5 1 b の表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等と、パーフルオロスルホン酸系樹脂（例えば、デュポン社製、商品名 Nafion(R) 等）などの水素イオン伝導性高分子材料との
25

混合物からなる酸素還元触媒層 5 1 a が形成されている。

また、燃料電極 1 5 3 でも、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体 1 5 3 b の表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等と、Nafion(R)などの水素イオン伝導性高分子材料との混合物からなる水素酸化触媒層 5 3 a が形成されている。

上記の触媒層 1 5 1 a 及び 1 5 3 a は、例えば、白金系触媒を担持したカーボン粉末と水素イオン伝導性高分子材料であるパーフルオロスルホン酸系樹脂などの粉末とをエタノールなどの溶媒に分散させ、スラリー（懸濁液）状にしたものをカーボンシート等に塗布した後、溶媒を蒸発させて形成する。塗布は、スクリーン印刷やスプレー法、もしくはドクターブレード法等によって行われる。

通常、これらの燃料電極 1 5 3 及び酸素電極 1 5 1 は、間にNafion(R)などの水素イオン伝導性高分子電解質膜 1 5 2 を挟持した状態で接合され、膜－電極接合体（MEA） 1 5 4 を形成した状態でPEFC等に用いられる。上記のように、水素イオン伝導性高分子電解質膜 1 5 2 と接合する電極面にも、同じ水素イオン伝導性高分子材料を含有した触媒層を形成した上で接合が行われるので、水素イオンや電子の移動がスムーズに行われる、良好な接合面が形成される。MEAの形成は、PEFC等の高性能化に欠かせないものである。また、水素イオン伝導性高分子材料として、例えばNafion(R)などのパーフルオロスルホン酸系樹脂等を用いると、電極反応に直接曝される膜の両表面層は化学的安定性に優れた材料で構成されることになり、耐久性に優れた電気化学デバイスとすることができる。

現在、PEFCは、自動車、屋外発電システム及び携帯機器などの電源として、精力的に開発が進められている。しかしながら現在のPEFCの製造コストは非常に高く、同じ出力を生み出すのに要する製造コス

トは、内燃機関に比べて2桁以上高い。このコスト高の主な原因は、電極触媒、水素イオン伝導膜及びバーポーラプレート（いわゆるセパレータ）の3つのコストが高いことにある。

このうち、水素イオン伝導膜及びバーポーラプレートは、量産化やメーカー間の価格競争などの効果で、将来的には大幅にコストが低下する可能性が高いが、電極触媒に関しては量産化の効果によるコストダウンは見込めない。その理由は、ほとんどのPEFCで、高価な白金を電極触媒として用いているためである。

また、自然界における白金の産出量は、年間168t（1998年の数値）程度にすぎない。これに対し、仮に出力50kW程度のPEFCを積載する電気自動車を年間200万台製造したとすると、電極触媒として40～80tの白金が必要になるとの試算もあり、将来的にはこのような燃料電池用の需要により、白金価格が高騰することも懸念されている。

よって、燃料電池の電極触媒として用いる白金量を低減すること、もしくは白金等の貴金属を用いない電極触媒を開発することは、PEFCを実用化するために極めて重要な課題である。

又、MEA等の技術を発展させて燃料電池の電極触媒として用いられる白金量を低減するばかりでなく、白金等の貴金属を用いない電極触媒を開発することは、PEFCを実用化するために極めて重要な課題である。

さて、炭素材料は、導電性を有するものは電極材料として広く用いられているばかりでなく、活性炭のように多孔質のものは、触媒又は触媒の担体としても用いられている。例えば、PEFCでは、上述したように、白金等をアセチレンブラックや活性炭などに担持した電極触媒が用いられている。活性炭は、水素の還元に対しては触媒作用をもたないが、

酸素の還元に対しては中位程度の触媒作用を有することが知られている。しかも、活性炭等の炭化物そのものよりも、窒素を含有させた炭化物の方が良好な触媒活性を示す例も広く知られている。これらの事実に注目して、窒素を含有させて触媒活性を高めた活性炭を合成し、燃料電池の酸素極における酸素還元触媒として応用する提案がなされている（特開昭47-21388号公報（第1-6頁、図1）参照。）。

発明の開示

特開昭47-21388号公報の実施例では、炭化できる含窒素有機重合体としてポリアクリロニトリルを用い、これを塩化亜鉛の濃厚な溶液に加熱溶解し、得られた粘性の高い溶液を窒素気流中で一定の昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で徐々に加熱し、 1000°C に達したところで一定温度に1時間保って焼成し、窒素を含む炭化物を合成した。そして、この炭化物を粉砕して得た炭化物粉末を用いて燃料電池の酸素極を作製したところ、良好な特性を示した例が記載されている。

一般に、活性炭の触媒作用に対する窒素の効果は、表面の化学的性質の改変によるとされるが、酸素還元に対する活性炭の触媒作用に関しては、表面のどのような構造が触媒作用に寄与しているのか、具体的なことは何もわかっていない。

特開昭47-21388号公報には、塩化亜鉛の濃度や量を変更すると特性が変化する例、及び、原料をポリアクリロニトリルとメラミンとの混合物に変えたり、合成後の粉末状炭化物をアンモニアで処理したりすると特性が向上する例等が示されていて、様々な要因が複雑に粉末状炭化物の触媒作用に関わっていることを示している。また、特開昭47-21388号公報の方法で合成される粉末状炭化物では、塩化亜鉛などの塩の残渣がどのように影響しているのかということも不明である。

ここで、本発明者も、炭化物触媒における炭素の結合状態に注目し、酸素還元反応に対して触媒作用を有する窒素含有活性炭化物触媒を発明した（特願 2003-112421 号；以下、この出願に係わる発明を先願発明と称する。）。この窒素含有活性炭化物触媒を用いれば、触媒の非白金化が可能となり、燃料電池の製造コストを著しく低下させることができる。しかし、この窒素含有活性炭化物触媒の触媒性能は白金系触媒に比べ高くないため、PEFC 或いは PAFC の発電特性を向上させるには、電極の単位面積に含有させる触媒の量、即ち触媒層の厚さを増加させることによって、電極の単位面積当たりの発電量を増大させることが必要である。しかしながら、前述した、従来の塗布法による触媒層の作製方法は、一回の塗布で付着させ得る触媒量が少なく、塗布の繰り返し回数にも限りがあるため、厚さの厚い触媒層を形成するには適していない。

本発明の目的は、上記のような実情に鑑み、高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池の酸素還元触媒等に用いて好適な、活性炭化物からなる触媒及びその製造方法、並びに、この触媒を用いた電気化学デバイスを提供することにある。

更に、本発明の目的は、上記のような実情に鑑み、高分子電解質型燃料電池等に適用して好適な触媒、触媒電極及びその製造方法、膜－電極接合体、並びに電気化学デバイスを提供することにある。

本発明者は上述の目的を達成せんものと種々の検討を重ねてきた。その結果、ある種の炭素材料に酸素還元触媒等として有効な触媒活性があることを発見した。

即ち、本発明は、炭素及び窒素を含有し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる触媒に係わり、また、電子スピン共鳴測定において g 値が 1.9980～2.0000 である第

1の不对電子が、 $3.1 \times 10^{19}/g$ 以下のスピン密度で含まれ、且つ、 g 値が $2.0020 \sim 2.0026$ である第2の不对電子が、 $6.0 \times 10^{14}/g$ 以上のスピン密度で含まれるように制御された活性炭からなる触媒に係わるものである。

- 5 また、炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成する工程と、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活する工程とを有し、シェイクアップ過程に關与する炭素の存在比率、及び／又は、 g 値が $1.9980 \sim 2.0000$ である第1の不对電子のスピン密度と、 g 値が $2.0020 \sim 2.0026$ である第2の不对電子のスピン密度とを制御する、触媒の製造方法に係わるものである。

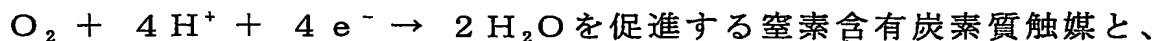
また、複数の電極と、前記複数の電極に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記複数の電極の少なくとも1つに前期触媒を含む電気化学デバイスに係わるものである。

- 前記シェイクアップ過程に關与する炭素とは、炭素原子の1s電子のX P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線励起光電子分光法) 測定において、 $291.8 \pm 0.5 \text{ eV}$ にピークをもつスペクトルを与える炭素のことである。シェイクアップ過程とは、X P S測定などで内殻電子が放出される際に、それに伴って起こる有効核電荷の急激な変化によるポテンシャルエネルギーの変化を感じて、外殻電子が励起エネルギー準位に遷移する現象であり、見かけ上、この遷移に要するエネルギーの分だけ高エネルギー側にX P Sスペクトルが觀察される。

- 291.8 eV 付近の領域にスペクトルを与える炭素に關わるシェイクアップ過程は、いわゆる $\pi - \pi^*$ シェイクアップと呼ばれる過程で、 π 結合を形成する電子が励起 π 準位に遷移する現象であり、黒鉛のように価電子帯と非占有帯のギャップが狭い材料で觀察される。従って、前記シェイクアップ過程に關与し、 291.8 eV 付近のX P Sスペクト

ルを与える炭素の割合が大きいほど、グラフェン構造がよく発達した炭素材料とすることができる。

更に、本発明は、酸素を還元する次式の反応：



- 5 水素イオン伝導性高分子材料とを含有する触媒に係わるものである。また、前記窒素含有炭素質触媒、及び／又はこの触媒を担持した導電性材料と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が加圧及び／又は加熱によって成形されてなる触媒電極に係わり、前記窒素含有炭素質触媒と水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物を
10 作製する工程と、この粉末状混合物を加圧及び／又は加熱によって成形する工程とを有する触媒電極の製造方法にも係わるものである。

更に、前記触媒電極と水素イオン伝導性膜とが接合されてなる膜－電極接合体、並びにこの膜－電極接合体が電気化学反応部に用いられている電気化学デバイスにも係わるものである。

- 15 本発明の前記触媒は、前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料とを含有するので、気体分子は前記炭素質材料が有する内部の空孔や前記触媒中に残存する空隙を通じて、水素イオンは水素イオン伝導性高分子材料を介して、そして電子は前記炭素質材料を通じて、それぞれ前記触媒の内部を移動することができ、前記酸素還元反応に関
20 与する物質（反応する酸素分子、水素イオン及び電子と、生成する水分子）のすべてが、前記触媒の外部と内部との間を容易に移動することができるので、前記触媒の表面に位置する前記炭素質材料ばかりでなく、前記触媒の内部にある前記炭素質材料も、効果的にその触媒作用を発揮することができる。

- 25 本発明の前記触媒電極は、前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が成形されて形成されるの

で、前記触媒と同様に、気体分子は前記炭素質材料が有する内部の空孔
や前記触媒電極中に残存する細孔を通じて、水素イオンは前記水素イオ
ン伝導性高分子材料を介して、そして電子は前記炭素質材料を通じて、
それぞれ前記触媒電極の外部と内部との間を容易に移動でき、前記触媒
5 電極の内部にある前記炭素質材料であっても、効果的にその触媒作用を
発揮することができる。

更に、本発明の前記触媒電極は、前記水素イオン伝導性高分子材料を
バインダーとして加圧及び／又は加熱によって成形されるので、前記触
媒電極の厚さや形状は、塗布法のように制限されることはない。従って、
10 体積当たりの効率の低い触媒に対して、前記触媒電極の厚さを厚くする
ことで十分な触媒作用を発揮させることができ、従来の塗布法による薄
い触媒層の触媒電極より触媒性能の優れた触媒電極とすることができる。
また、前記触媒電極は、それ自身が自立した形状をもつので、支持体を
必要とせず、成形条件の異なる複数の前記触媒電極を組み合わせて用い
15 ることも容易である。

本発明の製造方法は、前記触媒電極の製造方法である。また、本発明
の膜－電極接合体、並びに電気化学デバイスによれば、前記触媒電極の
特徴を、電気化学反応に対して効果的に発揮させることができる。

20 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施の形態に基づく、窒素含有活性炭化物の合成装
置の概略断面図である。

図 2 は、同、M E A を組み込んだ燃料電池の概略断面図である。

図 3 A は、同、燃料電池の構成を示す概略断面図である。

25 図 3 B は、同、燃料電池の構成を示す M E A 拡大断面図である。

図 4 は、本発明による例 1 ～例 5 と例 6 による燃料電池における出力

電圧と出力密度との関係を示すグラフである。

図 5 は、同、例 1 ～ 例 5 の窒素含有活性炭化物および例 6 の炭化物における 2 種類の不対電子のスピン密度と、表面における窒素の存在率との関係を示すグラフである。

- 5 図 6 は、同、例 5 の窒素含有活性炭化物に含まれる 2 種の不対電子、および例 7 の炭化物に含まれる不対電子のスピン密度の温度依存性を示すグラフである。

図 7 は、本発明による例 9 および 11 による燃料電池における出力電圧と出力密度との関係を示すグラフである。

- 10 図 8 は、窒素含有活性炭化物中に存在が予想される窒素種を示す化学式である。

図 9 A は、本発明の好ましい実施の形態に基づく、電極等の概略断面図である。

- 15 図 9 B は、本発明の好ましい実施の形態に基づく、電極等の MEA 窒素含有活性炭化物の合成装置の概略断面図である。

図 10 は、同、MEA を組み込んだ燃料電池の概略断面図である。

図 11 は、同、燃料電池の構成を示す概略断面図である。

図 12 は、同、窒素含有活性炭化物触媒の合成装置の概略断面図である。

- 20 図 13 は、本発明に基づく実施例による、窒素含有活性炭化物触媒の面密度と燃料電池の出力密度との関係を示すグラフである。

図 14 は、同、Nafion(R) の混合比率と燃料電池の出力密度との関係を示すグラフである。

- 25 図 15 は、同、成形圧力と燃料電池の出力密度との関係を示すグラフである。

図 16 A は、従来の PEFC に用いられている電極等の概略断面図で

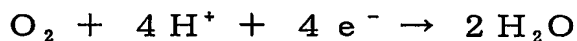
ある。

図 1 6 B は、従来の P E F C に用いられている電極等の M E A の概略断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

(第 1 の実施の形態)

本発明の触媒において、酸素を還元する次式の反応：



10 を促進する触媒であって、少なくとも炭素及び窒素を必須の構成元素とし、且つ表面における、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる酸素還元触媒であるのがよい。

また、電子スピン共鳴測定において、前記第 1 の不対電子がパウリ常磁性を示し、且つ前記第 2 の不対電子がキュリー常磁性を示すのがよい。後に実施例において詳述するように、パウリ常磁性を示す不対電子は、
15 伝導帯を占めていて非局在化している不対電子であり、キュリー常磁性を示す不対電子は、分子の一定箇所にも局在化した不対電子である。本発明の触媒では、パウリ常磁性を示す不対電子を含む炭素材料に、キュリー常磁性を示す不対電子を、そのスピン濃度を制御しながら添加したため、電子伝導性が良好で、かつ酸素還元触媒性が備わった機能性炭素材
20 料が実現されたものと考えられる。

また、前記酸素還元触媒の表面における原子数百分率で、窒素原子が 0.96 mol% 以上含まれるのがよい。その中に、N1s 電子の結合エネルギーが $398.5 \pm 0.5 \text{ eV}$ である第 1 の窒素原子が含まれ、その原子数百分率が 0.22 mol% 以上であり、また、N1s 電子の結合エネルギーが $401 \pm 0.5 \text{ eV}$ である第 2 の窒素原子が含まれ、その原子数百分率が 0.53 mol% 以上であり、また、N1s 電子の結合エネルギーが 4
25

0.3. 5 ± 0. 5 e Vである第3の窒素原子が含まれ、その原子数百分率が0. 21 mol%以上であるのがよい。これらは、前記シェイクアップ過程に關与する炭素の存在比率を高め、また、g 値が2. 0020 ~ 2. 0026である前記第2の不對電子のスピン密度を高めるための条件である。

本發明において、前記触媒を、少なくとも炭素及び窒素を構成元素とする非金属系材料を材料として、その原料を粉末状にして焼成し、得られた窒素含有炭化物粉末を水蒸気賦活処理して、前記触媒を製造するのがよい。この方法によれば、粉末状の原料を用い、気相と固相との界面で前記焼成や前記水蒸気賦活処理を行うので、前記触媒も粉末状で得られる。粉末状の形状は、電極上に付着させて触媒層を形成させたり、或いは利用に適した形状を有する成形体を形成させたりするのに、好都合である。

より具体的には、前記原料として、炭素質固体原料と窒素含有有機化合物との混合物、又は窒素含有有機高分子化合物を粉末状にして焼成し、得られた前記窒素含有炭化物粉末を水蒸気賦活して、窒素含有活性炭化物からなる酸素還元触媒を製造するのがよい。ここで、前記炭素質固体原料として、石炭系バインダーピッチを用い、前記窒素含有有機化合物として、メラミン又はヒドラジンを用いるのがよい。また、前記窒素含有有機高分子化合物としては、ポリアクリロニトリル、メラミン樹脂、ナイロン、ゼラチン又はコラーゲンを用いるのがよい。このように、本方法は、大量に入手でき、安価で多様な物質を原料とすることができる。

この際、表面における、前記シェイクアップ過程に關与する炭素の存在比率、及び／又は、g 値が1. 9980 ~ 2. 0000である第1の不對電子のスピン密度と、g 値が2. 0020 ~ 2. 0026である第2の不對電子のスピン密度とを、前記焼成を行う温度、前記炭素質固体

原料と前記窒素含有有機化合物との混合比率、又は用いられる前記窒素含有有機高分子化合物材料の選択によって制御するのがよい。例えば、前記焼成と前記水蒸気賦活とを、高純度窒素気流中、温度1000℃で行うのがよい。

- 5 本発明において、複数の電極と、前記複数の電極に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学デバイスを形成し、前記複数の電極の少なくとも1つに前記触媒を含有させるのがよい。この電気化学デバイスは、電池、とりわけ燃料電池として構成するのがよい。

- 10 この際、前記触媒は、イオン伝導性高分子と混合して、前記複数の電極の表面層を形成するようにするのがよい。また、前記複数の電極の間にイオン伝導性膜を挟持して膜－電極接合体(MEA)を作製し、これを電気化学反応部に用いて電気化学デバイスを作製するのがよい。これにより、3相界面における水素イオンや電子の移動がスムーズに行われ、分極が抑制される。

- 15 また、前記電気化学デバイスが、前記触媒を酸素極触媒として含む燃料電池であるのがよい。

以下、本発明に基づく好ましい実施の形態による、窒素含有活性炭化物触媒の合成とその触媒を用いた燃料電池について、図面参照下、詳細に説明する。

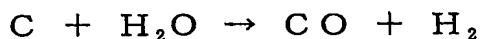
20 <窒素含有活性炭化物触媒の合成>

- 図1は、窒素含有活性炭化物触媒の合成装置の概略断面図である。試料は、試料管21に入れて試料支持台22の上に置き、これら全体を電気炉23の電気炉炉心管24の内部に設置して、試料が電気炉23の加熱温度域25によって取り囲まれるように、その位置を調節する。電気炉23は、電気炉ヒーター部26への通電によって電気炉炉心管24の内部のガスを加熱し、このガスを通じて試料を所望の温度に加熱できる

ように構成されている。電気炉炉心管 24 の上部にはガス導入口 27 が設けられ、また、炉心管 24 の下部にはガス排出口 28 が設けられている。

試料の焼成に際しては、ガス導入口 27 から高純度窒素ガス 29 を導入し、反応後の排出ガス 30 をガス排出口 28 から排出する。試料管 21 は試料の間を高温に加熱された窒素ガス 29 が流通するように構成されていて、試料は無酸素の高純度窒素ガス雰囲気下で加熱乾留され、炭化物に変化する。

試料管 21 の上部には水導入管 31 が設けられており、水蒸気賦活の際には、この管を通じて電気炉炉心管 24 の中に水が供給される。供給された水は、水導入管 31 の出口付近で蒸発し、試料管 21 に入れられた試料の所まで高純度窒素ガス気流によって運ばれ、ここで炭化物と水熱反応、例えば下記の反応



によって反応する。この結果、炭化物は多孔質に変化し、その表面積が著しく増大するので、ガス吸着性能や触媒作用が著しく活性化される。

<燃料電池及びMEAの作製>

図 2 は、燃料電池の構成を示す概略断面図である。図 3 A は、図 1 の装置を少し分解して、その構成を見やすくした概略断面図であり、図 3 B は、膜－電極接合体 (MEA) 4 の拡大断面図である。膜－電極接合体 (MEA) 4 は、水素イオン伝導性を有する高分子電解質膜 2 の両面に燃料極 3 と酸素極 1 とが接合されて形成されている。

図 2 の装置で、膜－電極接合体 (MEA) 4 はセル上半部 7 及びセル下半部 8 の間に挟持され、燃料電池に組み込まれる。セル上半部 7 及びセル下半部 8 には、それぞれガス供給管 9 及び 10 が設けられており、ガス供給管 9 からは水素、またガス供給管 10 からは空気もしくは酸素

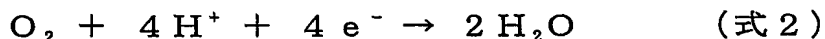
が送気される。各ガスは図示省略した通気孔を有するガス供給部 5 及び 6 を通過して燃料極 3 および酸素極 1 に供給される。ガス供給部 5 は燃料極 3 とセル上半部 7 を電氣的に接続し、ガス供給部 6 は酸素極 1 とセル下半部 8 を電氣的に接続する。また、セル上半部 7 には水素ガスの漏洩を防ぐために O リング 11 が配置されている。

発電は、上記のガスを供給しながら、セル上半部 7 及びセル下半部 8 に接続されている外部回路 12 を閉じることで行うことができる。この時、燃料極 3 の表面上では下記（式 1）



10 の反応により水素が酸化され、燃料極 3 に電子を与える。生じた水素イオン H^+ は水素イオン伝導膜を介して酸素極 1 へ移動する。ここで、燃料極 3 には、いわゆるダイレクトメタノール方式の場合、燃料としてメタノールを供給することも可能である。

15 酸素極 1 へ移動した水素イオンは、酸素極 1 に供給される酸素と下記（式 2）



のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素極 1 から電子を取り込み、還元される。

上記高分子電解質膜 2 は、水素イオン伝導性を有するものであれば、
20 任意のものを使用することができる。例えば、セパレータに水素イオン伝導性を有する高分子材料を塗布したもの等が使用可能である。具体的に、この高分子電解質膜 2 に使用可能な材料としては、先ず、パーフルオロスルホン酸系樹脂（例えばデュポン社製、商品名 Nafion(R) 等）のような水素イオン伝導性の高分子材料を挙げることができ、またその他の
25 の水素イオン伝導体として、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化ポリビニルアルコールなどの高分子材料やフラーレン誘導体を使用可能であ

る。

以下、本実施の形態の膜－電極接合体(MEA)について、図3B参照下に詳述する。

酸素極1では、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体1bの表面に、本発明による窒素含有活性炭化物からなる酸素還元触媒とNafion(R)などの水素イオン伝導体との混合物からなる酸素還元触媒層1aが形成されている。

また、燃料極3では、従来と同様、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体3bの表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等とNafion(R)などの水素イオン伝導体との混合物からなる水素酸化触媒層3aが形成されている。

このように、電極反応に直接曝される膜の両表面層には、化学的安定性に優れた材料からなる層、例えばNafion(R)などのパーフルオロスルホン酸系樹脂等からなる層が配置され、しかも、電極側にも同種の材料からなる層が形成され、膜－電極接合体(MEA)が形成されているので、化学的に安定で、しかも水素イオンや電子の移動がスムーズに行われる、良好な接合面が形成される。

(第1の実施の形態の実施例)

以下、本発明の第1の実施の形態に係る好ましい実施例を詳しく具体的に説明する。

以下の例においては、炭素質固体原料として石炭系バインダーピッチを用い、窒素含有有機化合物としてメラミンを用いて、窒素含有活性炭化物触媒を合成し、この触媒を用いて燃料電池を作製した例を説明する。
<窒素含有活性炭化物触媒の合成と、酸素極及びMEAの作製>

25 例1

本例では、石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比95：5では

かり取り、乳鉢を用いて粉碎して混合した粉末 4 g を試料管 2 l に入れ、上記の合成装置内にセットした。焼成は高純度窒素ガス気流中で行い、温度を常温から始めて 5℃/min の昇温速度で 1000℃まで上昇させ、その後 1 時間 1000℃のまま保持した。この 1 時間の間に水蒸気
5 賦活も行った。水の滴下速度は 0.5 ml/h で、用いた水の量は 0.5 ml であった。この後、室温まで放冷した。粉末試料は焼成によって窒素含有炭化物粉末に変化し、水蒸気賦活により窒素含有活性炭化物に変化した。処理後、バインダーピッチの質量は約半分に減少し、メラミン分はほとんど残らなかった。本例では、約 2 g (1.975 g) の窒
10 素含有活性炭化物が得られた。

この窒素含有活性炭化物と、水素イオン伝導体である Nafion(R) 溶液とを混ぜ合わせ、窒素含有活性炭化物と Nafion(R) 溶液の固形分との質量比が 8 : 2 の割合になっている、エタノールを溶媒とするスラリー状の混合物とした。このスラリー状の混合物をカーボンシートに塗布し、溶媒
15 を蒸発させた後、カーボンシートを直径 15 mm の円盤状に打ち抜いて、酸素極を作製した。

一方、市販の白金担持カーボン触媒を塗布したカーボンシートを直径 10 mm の円盤状に打ち抜いて、燃料極を作製した。更に、これら 2 つの電極の間に直径 15 mm の円盤状に打ち抜いた Nafion(R)112 を挟み、
20 150℃で熱融着して膜-電極接合体 (MEA) を作製した。

例 2

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 75 : 25 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。

例 3

25 石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 50 : 50 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。

例 4

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 25 : 75 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。

例 5

- 5 石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 5 : 95 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。処理後、バインダーピッチの質量は約半分に減少し、メラミン分はほとんど残らないので、本例では、0.077 g の窒素含有活性炭化物が得られたのみであった。

例 6

- 10 メラミンを混合せずにバインダーピッチのみを焼成して窒素含有炭化物粉末を形成した以外は、例 1 と同様である。

例 7

石炭系バインダーピッチとメラミンから焼成した窒素含有炭化物粉末の代わりに、黒鉛粉末を用いた以外は、例 1 と同様である。

15 例 8

石炭系バインダーピッチとメラミンから焼成した窒素含有炭化物粉末の代わりに、アセチレンブラックを用いた以外は、例 1 と同様である。

<炭化物表面の元素組成>

- 表 1 は、例 1 ~ 5 で得られた窒素含有活性炭化物及び例 6 ~ 8 で生成した炭化物の表面の元素組成を、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線励起光電子分光法)測定によって定量した結果である。いずれの炭素材料においても、検出された元素は炭素、酸素及び窒素のみで、金属等の元素はいっさい含まれていなかった。なお、元素組成は、原子数百分率で表している。また、シェイクアップ炭素の比率は、炭素
- 25 C1s電子のスペクトル全体に対する 291.8 ± 0.5 eV にピークをもつスペクトルの割合として求めたもので、全炭素中でのシェイクアップ

炭素の存在比率と見なせるものである（以下、同様。）。

表 1

	表面元素組成 (mol%)			シェイクアップ 炭素 (mol%)
	炭素	酸素	窒素	
例 1	94.53	4.51	0.96	8.62
例 2	93.97	4.8	1.23	9.79
例 3	94.94	3.28	1.77	11.18
例 4	95.66	2.3	2.04	11.57
例 5	94.35	3.47	2.19	11.41
例 6	93.38	5.77	0.86	8.75
例 7	97.6	2.4	0	10.60
例 8	97.2	2.8	0	6.90

例 1 ～ 5 を比較すると、窒素含有活性炭化物を合成する原料としてメラミンの比率を高めた例ほど、窒素の存在率が高く、シェイクアップ炭素の比率も高くなっている。

例 6 の、メラミンを加えず、石炭系バインダーピッチのみから合成した炭化物においても 0.86 mol% の窒素が含まれていた。これは、石炭系バインダーピッチ自身が含有していた窒素である。他方、例 7 及び例 8 で使用した炭素原料であるグラファイト及びアセチレンブラックには窒素が含まれておらず、その結果、水蒸気賦活処理後の炭素材料においても窒素は検出されなかった。

なお、グラファイト及びアセチレンブラックには酸素も含まれていないが、例 7 及び例 8 で得られた炭素材料には、2 ～ 3 mol% の酸素が含まれていた。これは水蒸気賦活処理によって導入されたものと考えられる。

< 窒素の結合状態 >

XPS スペクトルの解析から、表面近傍にある窒素原子には N1s 電子の

結合エネルギーが異なる 3 種の窒素原子 N 1 ~ N 3 が含まれていることがわかった。表 2 は、X P S スペクトルの解析から得られた、表面近傍における N 1 ~ N 3 の原子数百分率で表した存在率 (mol%) である。

表 2

	N1 (mol%)	N2 (mol%)	N3 (mol%)
例 1	0.22	0.53	0.21
例 2	0.25	0.78	0.20
例 3	0.40	1.02	0.35
例 4	0.48	1.28	0.28
例 5	0.50	1.36	0.33
例 6	0.19	0.47	0.19
例 7	0	0	0
例 8	0	0	0

- 5 N1s電子の結合エネルギーの違いは、窒素原子の結合状態の違いを反映している。窒素原子 N-1 ~ N 3 の帰属は、Energy & Fuels, 第 1 2 号 (1998 年), p.672-681、或いはCarbon, 第 4 0 号, p.597-608 に記載されているデータを参考にして行った。第 1 の窒素原子 N 1 は、N1s電子の結合エネルギーが 398.5 ± 0.5 eV の窒素原子で、ピリジン型
- 10 窒素である。第 2 の窒素原子 N 2 は、N1s電子の結合エネルギーが 401 ± 0.5 eV の窒素原子である。これは、4 級窒素であり、水素化したピリジン型窒素、若しくはグラフェン層内の窒素と言われている。第 3 の窒素原子 N 3 は、N1s電子の結合エネルギーが 403.5 ± 0.5 eV の窒素原子で、酸化したピリジン型窒素とされている。

例 1 ～ 5 の窒素含有活性炭化物では、N 1 ～ N 3 のどの窒素の存在率も、メラミンの混合比の増加に伴い増加する傾向がある。

<燃料電池特性>

図 2 に示した燃料電池に、例 1 ～ 5 及び例 6 ～ 8 等で作製された膜－
5 電極接合体（MEA）を組み込み、燃料極に加湿した水素を流速 3 0 m l / m i n で供給し、酸素極には空気を流速 2 0 m l / m i n で供給し、
例 1 ～ 5 で得られた窒素含有活性炭化物触媒および例 6 ～ 8 で生成した炭化物の、燃料電池の酸素極触媒としての特性を調べた。ここで、水素は酸素に比べて大過剰に加えられており、酸素の供給量も得られた出力
10 電流に比して十分過剰である。

表 3 は、本実験において測定された開回路電圧と、0. 4 V の出力電圧で発電している時の出力密度とである。また、図 4 は、この出力電圧と出力密度との関係を示すグラフである。

表 3

	開回路電圧 (V)	出力密度 (mW/cm ²)
例 1	0. 80	0. 22
例 2	0. 80	0. 96
例 3	0. 84	2. 70
例 4	0. 85	3. 15
例 5	0. 86	5. 71
例 6	0. 75	0. 06
例 7	0. 32	—
例 8	0. 63	0. 02

15 各炭素材料の示す開回路電圧はどれも異なる値を示した。メラミンを

混合して窒素の存在率を高めた例 1～5 では、開回路電圧はいずれも 0.8 V を越えており、更にメラミンの混合量の増加に伴い開回路電圧も上昇した。例 1～5 において、出力密度もメラミンの混合量の増加に伴い増大した。これらの傾向は、表 1 に示した、例 1～5 における窒素の存在率の増加及びシェイクアップ炭素の存在比率の増加と対応している。

一方、例 6 のように窒素の存在率が 0.86 % と小さい窒素含有活性炭化物を用いた燃料電池では開回路電圧が低く、また出力密度は極めて小さく、発電性能はほとんど得られなかった。例 7 及び 8 のように窒素を含まない炭化物を炭素材料として用いた燃料電池では、開回路電圧が低く、発電性能はほとんど得られず、これらの炭素材料には酸素還元触媒としての特性がほとんどないことがわかった。

以上のごとく、活性炭化物中の窒素の存在率及びシェイクアップ炭素の存在比率と、活性炭化物の酸素還元触媒としての特性との間には相関があることは明白であり、燃料電池の酸素極の電極触媒として必要な特性を持つためには、活性炭化物の表面における窒素の存在率が 0.96 % 以上であることが重要といえる。

また、表 2 の結果を鑑みると、酸素極触媒として機能するには、各結合エネルギーの窒素の表面における存在率が例 1 を上回ることが必須であり、すなわち結合エネルギーが 398.5 ± 0.5 eV 付近である窒素の存在率が原子百分率で 0.22 % 以上、あるいは結合エネルギーが 401 ± 0.5 eV 付近である窒素の存在率が 0.53 % 以上、あるいは結合エネルギーが 403.5 ± 0.5 eV 付近である窒素の存在率が 0.21 % 以上であることが重要である。

<電子スピン共鳴 (ESR) 測定>

黒鉛をはじめとする炭素材料中には様々な結合構造を有する炭素原子が含まれ、その中には全電子数が奇数個である炭素も存在する。奇数個

の電子を持つ場合、対を作らず 1 つの軌道を単独で占有する電子、即ち
不對電子が必然的に存在する。不對電子は 1 / 2 の電子スピンを有する
ため、磁場中におかれると、電子スピンの向きの異なる 2 つのエネルギ
ー状態にゼーマン分裂し、次の関係式 1 を満たす振動数 ν をもつ電磁波に
5 対して共鳴吸収を示すようになる。

$$h \nu = g \beta H$$

ここで、 g は g 因子または磁気回転比と言われ、不對電子をもつ物質
固有の値である。また、 h はプランク定数 $6.6255 \times 10^{-34} \text{ J s}$ で
あり、 β はボーア磁子 $9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ であり、 H は単位 T で表
10 した磁場の強さである。電子スピン共鳴 (ESR) 測定法は上記の原理
に基づく測定法で、不對電子を有する物質の結合構造を調べるのに有効
な測定方法である。

表 4 は、例 1 ~ 5 で得られた窒素含有活性炭化物、および例 6 と 7 で
生成した炭化物について ESR スペクトルの測定を行い、その吸収強度
15 から不對電子の密度であるスピン密度を求めた結果である。例 1 ~ 例 5
の窒素含有活性炭化物、並びに例 6 の炭化物は、ESR スペクトルから
求まる g 値が $1.9980 \sim 2.0000$ である不對電子と、 g 値が $2.0020 \sim 2.0026$
である不對電子との 2 種類の不對電子を有して
いた。それに対し、窒素を含有していない例 7 の炭化物は、 g 値が 2.0075
20 0075 である 1 種類の不對電子を有するのみであった。

表 4

	g 値	スピン密度 (個/g)
例1	2.0000	3.1×10^{19}
	2.0025	6.0×10^{14}
例2	1.9980	2.5×10^{19}
	2.0020	1.1×10^{15}
例3	1.9980	1.9×10^{19}
	2.0023	1.5×10^{15}
例4	1.9980	9.5×10^{18}
	2.0025	1.7×10^{15}
例5	2.0000	2.3×10^{18}
	2.0026	2.0×10^{15}
例6	1.9980	3.5×10^{19}
	2.0020	3.6×10^{14}
例7	2.0075	8.4×10^{18}

図5は、例1～例5の窒素含有活性炭化物および例6の炭化物における2種類の不対電子のスピン密度と、表1に示した表面における窒素の存在率との関係を示すグラフである。図5によると、g値が1.9980～2.0000である不対電子のスピン密度は、窒素の存在率の増加とともに減少するのに対し、g値が2.0020～2.0026である不対電子のスピン密度は、窒素の存在率の増加とともに増加しており、

不対電子のスピン密度と窒素の存在率との間には明らかに相関関係が認められる。

通常、炭素材料で観察される不対電子は、伝導帯を占めている不対電子であり、分子の電子構造に対し非局在化して、分子全体に均一に分布している。この電子はパウリ常磁性を示し、その磁化率は、比較的高い温度まで温度によらず一定である。常磁性を示す電子スピンには、この他に、磁化率が絶対温度に反比例するというキュリーの法則に従うものが存在し、キュリー常磁性スピンと呼ばれる。キュリー常磁性は、分子の電子構造の一定箇所に集中した存在確率分布を有する局在化した電子のスピンによるものである。不対電子がパウリ常磁性であるか、キュリー常磁性であるかは、E S R 吸収スペクトル強度の温度依存性を調べれば容易に判定することができる。

表 5 および図 6 は、E S R 吸収スペクトル強度を異なる温度で測定し、例 5 の窒素含有活性炭化物に含まれる 2 種の不対電子、および例 7 の炭化物に含まれる不対電子のスピン密度の温度依存性を調べた結果である。測定は、296 K、200 K、120 K、および 80 K の 4 つの温度で行った。

表 5

温度 (K)	スピン密度 (個/g)		
	例5 g 値 = 2.0000	例5 g 値 = 2.0026	例7 g 値 = 2.0075
296	2.3×10^{18}	2.0×10^{15}	8.4×10^{18}
200	2.6×10^{18}	2.8×10^{15}	7.9×10^{18}
120	2.8×10^{18}	4.1×10^{15}	8.2×10^{18}
80	2.4×10^{18}	5.7×10^{15}	7.9×10^{18}

例 5 の窒素含有活性炭化物に含まれる g 値が 2.0000 である不対電子、および例 7 の炭化物に含まれる g 値が 2.0075 である不対電子のスピン密度は、温度に対する依存性が見られず、このことからこれ

らの不対電子は、通常の炭素材料でも確認されるパウリ常磁性を示す伝導電子であることがわかる。

これに対し、例5の窒素含有活性炭化物に含まれるg値が2.0026である不対電子のスピン密度は、温度の低下につれて増加しており、
5 キュリー常磁性を示す不対電子であることがわかる。先述したように、キュリー常磁性を示す不対電子は分子の電子構造に対し局在化しており、例7の炭化物がそうであるように、窒素を含まない通常の炭素材料では観察されない特異的な電子である。

図8は、窒素含有活性炭化物中に存在が予想される窒素種を示す化学
10 式である（Carbon, 第40号（2002年）, p.597-608）。分子軌道法計算ソフト「Spartan'04 for Windows」を用い、様々な窒素含有黒鉛構造の半占有軌道（SOMO; Single Occupied Molecular Orbital）を計算したところ、図中、「三炭素結合型」と記した、3個の炭素原子と結合した sp^2 混成軌道の電子配置をもつ窒素（three-carbon
15 bonding sp^2 nitrogen;あるいは、quaternary nitrogenまたはcarbon substituted nitrogenとも呼ばれている。）を有する炭素材料のみが、不対電子が局在化した構造をとることがわかった。従って、キュリー常磁性を示す不対電子は、窒素を含む炭素材料のなかでも、特別な結合構造をもつ窒素含有炭素材料のみが有し得る特殊な電子であることが判明
20 した。この様な、窒素含有活性炭化物以外の炭素材料では見られない、局在化した不対電子が、触媒活性に大きな役割を果たしているものと考えられる。

以上のように、本発明に基づく窒素含有活性炭化物触媒では、パウリ常磁性を示す不対電子を含む炭素材料に、キュリー常磁性を示す不対電
25 子を、そのスピン濃度を制御しながら添加したため、電子伝導性が良好で、かつ酸素還元触媒性が備わった機能性炭素材料が実現されたものと

考えられる。

例 1 ～ 5 においては、炭素源として石炭系バインダーピッチを用い、窒素源としてメラミンを用い、両者の混合物の焼成を行ったが、本発明の効果を得る方法は、この材料に限定されるものではない。例えば、

- 5 Energy & Fuels, 第 1 2 号 (1 9 9 8 年) , p.672-681に記載されているように、窒素源としてメラミンの代わりにヒドラジンを使用することでも、窒素の存在率を高めることができる。また、アンモニア雰囲気下で焼成を行ってもよい。また、ポリアクリロニトリル、ナイロンやメラミン樹脂などの窒素含有合成高分子化合物、或いはゼラチンやコラーゲンなどのたんぱく質等の窒素含有天然有機高分子化合物を原料として、
- 10 例 1 ～ 5 と同様の触媒活性をもつ窒素含有活性炭化物を得ることもできる。次に、ポリアクリロニトリル又はメラミン樹脂を原料とした例を示す。

例 9

- 15 石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに、ポリアクリロニトリルの粉末を焼成する以外は、例 1 と同様である。

例 1 0

焼成温度を 1 0 0 0 ℃ではなく 6 0 0 ℃にした以外は、例 9 と同様である。

- 20 例 1 1

メラミン、市販ホルマリン液及び水を質量比 1 : 2 : 2 に混合し、pH 9 の弱塩基性下で加熱煮沸した。その後析出した白色固形物（メラミン樹脂）を回収した。この樹脂の粉末を、石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに焼成した以外は、例 1 と同様である。

- 25 表 6 は、表 2 と同様、XPS で調べた、例 9 ～ 1 1 で得られた窒素含有活性炭化物の表面における第 1 ～ 第 3 の窒素原子 N 1 ～ N 3 の存在率

及びシェイクアップ炭素の存在比率である。いずれの窒素含有活性炭化物も、先述したN1s電子の結合エネルギーで特徴づけられる第1～第3の窒素原子N1～N3を含んでいることが判明した。

表 6

	N1 (mol%)	N2 (mol%)	N3 (mol%)	シェイクアップ 炭素(mol%)	出力密度 (mw/cm ²)
例9	1.1	2.6	0.5	3.9	3.09
例10	5.4	5.6	1.3	1	0.23
例11	0.59	1.58	0.56	12.29	3.59

- 5 電極に加湿した水素を流速30ml/minで供給し、酸素極には空気を流速20ml/minで供給した。例9と例11における出力電圧と出力密度との関係を図5に示す。例9と例11の発電性能は、例5につぎ、例4と同程度であった。例9～例11の燃料電池を0.4Vの出力電圧で発電させている時の出力密度を測定した結果を表4に示す。
- 10 1000℃でポリアクリロニトリルの焼成を行った例9と、600℃でポリアクリロニトリルの焼成を行った例10とを比べると、焼成温度が低く活性化が不十分な例10ではシェイクアップ炭素の存在比率が小さく、その結果、触媒性能が不十分で、燃料電池を構成した場合の出力密度が低いことがわかる。
- 15 また、例9と例11とを比べると、材料の選択によっても窒素の存在率及びシェイクアップ炭素の存在比率を変化させることができること、また、ポリアクリロニトリルを焼成した場合は窒素の存在率は大きいがシェイクアップ炭素の存在比率が小さく、メラミン樹脂を焼成した場合にはシェイクアップ炭素の存在比率は大きいが窒素の存在率が小さく、
- 20 結果として両者の燃料電池の出力密度は同程度であること、言い換えれば触媒性能を高くして、燃料電池を構成した場合の出力密度を大きくす

るには、窒素の存在率とシェイクアップ炭素の存在比率とを共に大きくする必要があることがわかる。

例 1 2

5 以上は、電解質に高分子膜を使用した高分子電解質型燃料電池への応用例であったが、本発明の酸素還元触媒はこれに限定されるものでなく、リン酸型燃料電池へも応用できる。ここではリン酸型燃料電池へ応用した例を示す。

10 炭化ケイ素粉末にポリテトラフルオロエチレンを質量比 8 : 2 で混練後、圧延した膜状成形物をマトリックスとして、これにリン酸を真空含浸させたものを電解質とした。一方、例 4 で合成した窒素含有活性炭化物にポリテトラフルオロエチレンを質量比 8 : 2 で混練し、圧延した。これを乾燥した後、直径 15 mm の円盤状に打ち抜き、酸素極を作製した。

15 一方、市販の白金担持カーボン触媒を塗布したカーボンシートを直径 10 mm の円盤状に打ち抜き、燃料極とした。更に、これら 2 つの電極の間に電解質を挟み、これを例 1 などと同様、図 2 に示した燃料電池に組み込み、燃料極に加湿した水素を流速 30 ml/min で供給し、酸素極には空気を流速 20 ml/min で供給し、発電特性を評価した。

20 本例による開回路電圧、及び 0.4 V の出力電圧で発電している時の出力密度を表 7 に示す。

表 7

	開回路電圧 (V)	出力密度 (mW/cm ²)
例 1 2	0.86	2.37

以上のように、本発明に基づく例 1 ~ 5、9 及び 11 による窒素含有活性炭化物触媒は、リン酸型燃料電池でも酸素極用触媒としての使用が

可能である。

上記のように、実験結果に基づき、炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成し、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活することで、表面における窒素の存在率とシェイクアップ炭素の存在比率とが共に高くなるように制御し、また、キュリー常磁性を示す不対電子のスピン濃度
5 が高くなるように制御した窒素含有活性炭化物を合成することができること、およびこの材料が酸素還元触媒として有効な特性を示すこととを発見し、燃料電池の酸素極に応用することに成功した。本実施例によれば、酸素極の原料コストを極めて低く低減することができ、従来白金を
10 酸素極の電極触媒として使用してきた燃料電池の低コスト化に寄与することが可能である。

以上、本発明の第1の実施の形態および実施例に基づいて説明したが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づいて適宜変更可能であることは言うまでもない。

15 本発明は、窒素を含有する活性炭化物の触媒作用が、表面における窒素の存在率およびXPS測定において前記シェイクアップ過程に関与し、
291.8±0.5 eVにピークをもつスペクトルを与える炭素（以下、適宜シェイクアップ炭素と略称する。）の存在率が高いほど、また、g
値が2.0020～2.0026である前記第2の不対電子のスピン密
20 度が高いほど、向上するという実験上の発見に基づいている。

前記シェイクアップ炭素の存在によって前記窒素含有活性炭化物の前記触媒作用が向上する理由は不明であるが、前記触媒作用が電子の授受を伴う反応に対するものであることを考慮すると、前記シェイクアップ炭素が炭素材料の電子伝導性に関与していることと何らかの関係がある
25 と考えられる。

また、後に実施例において詳述するように、g値が2.0020～2.

0026である前記第2の不對電子は、窒素を含まない炭素材料では観察されない特異的な電子であり、キュリー常磁性を示し、分子の一定箇所に局在化した不對電子である。分子軌道法計算によれば、キュリー常磁性を示す不對電子は、窒素を含む炭素材料の中でも、3個の炭素原

5 子と結合した、 sp^2 混成軌道の電子配置をもつ窒素を含有する材料のみが有し得る特殊な電子であることが判明した。この様な、窒素含有活性炭化物以外の炭素材料では見られない、局在化した不對電子が、触媒活性に大きな役割を果たしているものと考えられる。

本発明の触媒及びその製造方法によれば、炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成し、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活し、シェイクアップ過程に關与する炭素の存在比率、また、 g 値が1.9980
10 ~2.0000である前記第1の不對電子のスピン密度と、 g 値が2.0020~2.0026である前記第2の不對電子のスピン密度とを制御するので、窒素の作用によって高められた前記窒素含有活性炭化物の
15 前記触媒作用が、更に一層高められた触媒及びその製造方法を提供することができる。

また、本発明の電気化学デバイスは、前記シェイクアップ過程に關与する炭素の存在比率、また、 g 値が1.9980~2.0000である第1の不對電子のスピン密度と、 g 値が2.0020~2.0026で
20 ある第2の不對電子のスピン密度とが制御された前記触媒を含有するので、電極上等での電子の授受がすみやかにおこり、分極等が起こりにくい。

(第2の実施の形態)

25 本発明の第2の実施の形態において、酸素を還元する次式の反応：



媒と前記水素イオン伝導性高分子材料とに、導電性材料を加えて前記粉末状混合物を作製して、これを成形して前記触媒電極を製造するのがよい。前記触媒電極の導電性は、前記炭素質材料の導電性によって確保されているが、前記導電性材料を加えることにより更に向上させることができる。

また、前記水素イオン伝導性高分子材料としてパーフルオロスルホン酸系樹脂を用いるのがよい。前記パーフルオロスルホン酸系樹脂は化学的に安定であるため、好適である。また、前記触媒電極をPEFC等の燃料電池等の酸素電極に応用する場合、高分子電解質膜としてはパーフルオロスルホン酸系樹脂膜が用いられるのが通常であるから、前記水素イオン伝導性高分子材料をこれと同種の材料にしておけば、良好な膜－電極接合面を形成できる利点がある。

この場合、前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率を5質量%以上、30質量%以下とするのがよい。これは、電極の作製に用いられる前記パーフルオロスルホン酸系樹脂が少なすぎると十分な面積の三相界面が形成されず、また、多すぎると、前記パーフルオロスルホン酸系樹脂が、気相から前記窒素含有炭素質触媒までの酸素の流路を遮断してしまうからである。

また、加圧成形する際の圧力は、 2.8 kN/cm^2 以上、 39.6 kN/cm^2 以下の圧力とするのがよい。これは、圧力が低すぎると十分強固な成形体を形成できず、また成形できたとしても構成粒子同士の結びつきが不十分で、電気伝導性や水素イオン伝導性が不十分になったり、前記窒素含有炭素質触媒上での異相界面が適切に形成できなくなるためである。一方、圧力が高すぎる場合には、前記触媒電極の内部の細孔が押しつぶされ、気体の流路が遮断されてしまうため、好ましくない。

また、前記窒素含有炭素質触媒として、先願発明に基づく窒素含有活

性炭化物触媒を用いるのがよい。本発明は、活性炭のように、多孔質で電気伝導性はあるものの、体積当たりの触媒効率は高くない触媒に適用するのが、最も適している。

この場合、例えば、支持体の表面上にそれを被覆するように前記触媒
5 を設ける場合や、前記触媒電極のように面状の成形体として用いる場合等において、単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の質量（以下、触媒の面密度と略称する。）が、 10 mg/cm^2 以上、 110 mg/cm^2 以下であるのがよい。これは、触媒の面密度が小さい領域では、単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の量が増加すると、これに応じて
10 性能が向上するものの、面密度が大きくなり、前記触媒や前記触媒電極の触媒層の厚さが厚くなりすぎると、前記触媒又は前記触媒電極の内部での気体、イオン及び／又は電子の移動が難しくなるからである。

また、前記触媒電極を酸素電極として用い、水素電極との間に前記水素イオン伝導性膜を挟持して膜－電極接合体を形成し、これを電気化学
15 デバイスの電気化学反応部に用いるのがよい。また、前記電気化学デバイスは、電池、とりわけ燃料電池として構成するのがよい。膜－電極接合体の形成により、3相界面における水素イオンや電子の移動がスムーズに行われ、分極が抑制される。

以下、本発明に基づく好ましい第2の実施の形態である、先願発明に
20 基づく窒素含有活性炭化物触媒を窒素含有炭素質触媒として用いる触媒電極を酸素電極に用いる燃料電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

図9Aは、本実施の形態の燃料電池の電気化学部を形成する電極等を示し、電極及び水素イオン伝導膜の概略断面図であって、図9Bは、膜－電極接合体(MEA)の概略断面図である。水素イオン伝導性を有する
25 高分子電解質膜2の両面に、それぞれ、燃料電極103と酸素電極10

1 とが接合され、膜－電極接合体（MEA）104が形成される。

酸素電極101は、本発明に基づく触媒電極であり、触媒層が電極も兼ねている。図9Bには示されていないが、電極抵抗を下げるために、触媒電極101に電氣的に接続して金属電極を貼り合わせてもよい。

5 より具体的に説明すると、触媒電極101として、窒素含有活性炭化物触媒と、Nafion(R)などの水素イオン伝導性高分子材料との粉末状混合物を加圧下でディスク状に成形したもの等を用いることができる。この加圧成形に際して、加熱を併用してもよい。

触媒電極101は、材質的には、図16A及び図16Bを用いて説明
10 した、従来の塗布法によって形成される触媒層と本質的な違いはない。しかし、加圧成形で形成されているため、任意の厚さの触媒層を作製することができる利点がある。触媒電極101の厚さを厚くし、単位面積当たりの触媒量を増加させることによって、窒素含有活性炭化物触媒のような効率の低い触媒でも、十分な触媒性能を発揮させることができる。

15 また、触媒電極101が自立した形状をもつため、図9A及び図9Bに示すように、触媒層の支持体や単なる集電体としての電極が不要であるのも、本発明に基づく触媒電極の利点の1つである。

触媒電極を形成する他の利点は、加圧成形で形成されるため、金型さえ形成しておけば、曲面など3次元的に多少複雑な形状を持つものでも、
20 低コストで効率的に量産できることである。例えば、スペース効率を上げるため円筒形状の触媒電極を作製するといったことも容易である。

また、別々に作った触媒電極を重ねて用いることも可能である。例えば、成形圧力を変え、内部のガスの通り道である細孔の比率（多孔度）の異なるものを複数重ねて、ガスの流れを制御することもできる。

25 また、触媒電極の内部でのガスの流れや電子の流れを補助するために、多孔質材料からなるパイプを埋め込んだり、網目状の導電材を埋め込ん

だりしてもよい。

燃料電極 103 は、従来の水素電極と同じもので、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質基質 103b の表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等と、Nafion(R) などの水素イオン伝導性高分子材料との混合物からなる水素酸化触媒層 103a が形成されている。この燃料電極 103 を適当な水素酸化触媒を含有する触媒電極で形成してもよい。

これらの燃料電極 103 及び酸素電極 101 は、間に Nafion(R) などの水素イオン伝導性高分子電解質膜 102 を挟持した状態で接合され、膜-電極接合体 (MEA) 104 を形成した状態で燃料電池の電気化学部として用いられる。図 9B に示すように、水素イオン伝導性高分子電解質膜 102 と接合する燃料電極 103 の電極面には、電解質膜 102 と同じ水素イオン伝導性高分子材料を含有した触媒層が形成され、酸素電極 101 も上記水素イオン伝導性高分子材料をバインダーとして形成されているので、水素イオンや電子の移動がスムーズに行われる、良好な接合面が形成される。

また、水素イオン伝導性高分子材料として、例えば Nafion(R) などのパーフルオロスルホン酸系樹脂等を用いると、電極反応に直接曝される膜の両表面層は化学的安定性に優れた材料で構成されることになり、耐久性に優れた電気化学デバイスとすることができる。

図 10 は、燃料電池の構成を示す概略断面図である。図 11 は、図 10 の装置を少し分解して、燃料電池の構成を見やすくした概略断面図である。膜-電極接合体 (MEA) 4 はセル上半部 107 及びおよびセル下半部 108 の間に挟持され、燃料電池システムに組み込まれる。セル上半部 107 及びセル下半部 108 には、それぞれガス供給管 109 及び 110 が設けられており、ガス供給管 109 からは水素、またガス供

給管 110 からは空気もしくは酸素が送気される。各ガスは図示省略した通気孔を有するガス供給部 105 及び 106 を通過して燃料電極 103 および酸素電極 101 に供給される。ガス供給部 105 は燃料電極 103 とセル上半部 107 を電氣的に接続し、ガス供給部 106 は酸素電極 101 とセル下半部 108 を電氣的に接続する。また、セル上半部 107 には水素ガスの漏洩を防ぐために Oリング 111 が配置されている。

発電は、上記のガスを供給しながら、セル上半部 107 及びセル下半部 108 に接続されている外部回路 112 を閉じることで行うことができる。この時、燃料電極 103 の表面上では下記（式 3）

10 $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ （式 3）の反応により水素が酸化され、燃料電極に電子を与える。生じた水素イオン H^+ は水素イオン伝導膜を介して酸素電極へ移動する。ここで、燃料電極 103 には、いわゆるダイレクトメタノール方式の場合、燃料としてメタノールを供給することも可能である。

15 酸素電極へ移動した水素イオンは、酸素電極に供給される酸素と下記（式 4）

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ （式 4）のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素電極から電子を取り込み、還元される。

20 上記高分子電解質膜 102 は、水素イオン伝導性を有するものであれば、任意のものを使用することができる。具体的に、この高分子電解質膜 102 に使用可能な材料としては、先ず、パーフルオロスルホン酸樹脂のような水素イオン伝導性の高分子材料を挙げることができ、またその他の水素イオン伝導体として、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化
25 ポリビニルアルコールなどの高分子材料やフラーレン誘導体を使用可能である。

<窒素含有活性炭化物触媒の合成>

図 1 2 は、本発明の好ましい実施の形態に基づく窒素含有活性炭化物触媒の合成装置の概略断面図である。試料は、試料管 1 2 1 に入れて試料支持台 1 2 2 の上に置き、これら全体を電気炉 1 2 3 の電気炉炉心管 1 2 4 の内部に設置して、試料が電気炉 1 2 3 の加熱温度域 1 2 5 によって取り囲まれるように、その位置を調節する。電気炉 1 2 3 は、電気炉ヒーター部 1 2 6 への通電によって電気炉炉心管 1 2 4 の内部のガスを加熱し、このガスを通じて試料を所望の温度に加熱できるように構成されている。電気炉炉心管 1 2 4 の上部にはガス導入口 1 2 7 が設けられ、また、炉心管 1 2 4 の下部にはガス排出口 1 2 8 が設けられている。

試料の焼成に際しては、ガス導入口 1 2 7 から高純度窒素ガス 1 2 9 を導入し、反応後の排出ガス 1 3 0 をガス排出口 1 2 8 から排出する。試料管 1 2 1 は試料の間を高温に加熱された窒素ガス 1 2 9 が流通するように構成されていて、試料は無酸素の高純度窒素ガス雰囲気下で加熱乾留され、炭化物に変化する。

試料管 1 2 1 の上部には水導入管 1 3 1 が設けられており、水蒸気賦活の際には、この管を通じて電気炉炉心管 1 2 4 の中に水が供給される。供給された水は、水導入管 1 3 1 の出口付近で蒸発し、試料管 1 2 1 に入れられた試料の所まで高純度窒素ガス気流によって運ばれ、ここで炭化物と水熱反応、例えば下記の反応

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$$
によって反応する。この結果、炭化物は多孔質に変化し、その表面積が著しく増大するので、ガス吸着性能や触媒作用が著しく活性化される。

(第 2 の実施の形態の実施例)

以下、本発明の第 2 の実施の形態に係る好ましい実施例を詳しく具体的に説明する。

まず、炭素質固体原料として石炭系バインダーピッチを用い、窒素含有有機化合物としてメラミンを用いて、窒素含有活性炭化物触媒を合成し、これを窒素含有炭素質触媒として用いた触媒電極を作製し、この触媒電極を酸素電極に用いて燃料電池を作製した例を説明する。

5 実施例 1 <窒素含有活性炭化物の合成>

本実施例では、図 1 2 に示した合成装置を用いて窒素含有活性炭化物を合成した。石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 9 5 : 5 ではかり取り、乳鉢を用いて粉碎して混合した粉末 4 g を試料管 2 1 に入れ、合成装置内にセットした。焼成は高純度窒素気流中で行い、温度を常温から始めて 5 °C / m i n の昇温速度で 1 0 0 0 °C まで上昇させ、その後
10 1 時間 1 0 0 0 °C のまま保持した。この 1 時間の間に水蒸気賦活も行った。水の滴下速度は 0 . 5 m l / h で、用いた水の量は 0 . 5 m l であった。この後、室温まで放冷した。粉末試料は焼成によって窒素含有炭化物粉末に変化し、水蒸気賦活により窒素含有活性炭化物に変化した。
15 処理後、バインダーピッチの質量は約半分に減少し、メラミン分はほとんど残らない。本例では、約 2 g (1 . 9 7 5 g) の窒素含有活性炭化物が得られた。

なお、本実施例では、この活性炭触媒の合成は石炭系バインダーピッチを炭素源、またメラミンを窒素源として両者の混合物の焼成を行って
20 いるが、窒素含有活性炭化物を得る原料はこれに限定されるものではない。例えば、メラミンの代わりにヒドラジンを使用することや、アンモニア雰囲気下で焼成を行うことでも、活性炭化物に窒素の導入を行うことができる。更に、ポリアクリロニトリル、ナイロン及びメラニン樹脂などの窒素含有高分子、又はゼラチン、コラーゲン等のタンパク質を原料として焼成を行っても、同様の触媒活性をもつ窒素含有活性炭化物を
25 得ることができる。

例えば、先願発明には実施例 1 と同様にして窒素含有活性炭化物触媒を合成した次の例 1 ～ 6 が示されている。

例 1

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 75 : 25 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。

例 2

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 50 : 50 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。

例 3

10 石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 25 : 75 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。

例 4

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 5 : 95 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。処理後、バインダーピッチの質量は約
15 半分に減少し、メラミン分はほとんど残らないので、本例では、0.077 g の窒素含有活性炭化物が得られたのみであった。

例 5

石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに、ポリアクリロニトリルの粉末を焼成する以外は、実施例 1 と同様である。

20 例 6

メラミン、市販ホルマリン液及び水を質量比 1 : 2 : 2 に混合し、pH 9 の弱塩基性下で加熱煮沸した。その後析出した白色固形物（メラミン樹脂）を回収した。この樹脂の粉末を、石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに焼成した以外は、実施例 1 と同様である。
25

なお、実施例 1、及び例 1 ～ 4 を比較すると、窒素含有活性炭化物を

合成する原料としてメラミンの比率を高めた例ほど、窒素の存在率が高く、触媒性能が向上する傾向があった。

<酸素電極及びMEAの作製>

上記の窒素含有活性炭化物触媒と、水素イオン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸系樹脂であるNafion(R)112のエタノール溶液とを、固
5 形分の質量比が80：20の割合になるように混合した後、溶媒を蒸発
させ、得られた固形物を乳鉢で粉砕して粉末状にした。そして、この粉
末10.0mgを内径15mmのダイスに入れ、 22.6 kN/cm^2
の圧力で加圧成形して、成形体ディスクを作製し、これを酸素電極とし
10 た。

一方、市販の白金担持カーボン触媒を塗布したカーボンシートを直径
10mmの円盤状に打ち抜いて、燃料電極を作製した。更に、これら2
つの電極の間に直径15mmの円盤状に打ち抜いたNafion(R)112を挟み、
150℃で熱融着して膜-電極接合体(MEA)を作成した。

15 なお、パーフルオロスルホン酸系樹脂はNafion(R)に限定されるものでは
なく、例えば、旭硝子社製フレミオン(R)や旭化学社製アシペックス(R)
などのパーフルオロスルホン酸系樹脂も適用可能である。

実施例 2

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と
20 Nafion(R)の混合粉末22.1mgを使用した以外は実施例1と同様であ
る。

実施例 3

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と
Nafion(R)の混合粉末33.2mgを使用した以外は実施例1と同様であ
25 る。

実施例 4

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 44.3 mg を使用した以外は実施例 1 と同様である。

実施例 5

- 5 成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 88.4 mg を使用した以外は実施例 1 と同様である。

実施例 6

- 10 成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 110.4 mg を使用した以外は実施例 1 と同様である。

実施例 7

- 15 成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 132.5 mg を使用した以外は実施例 1 と同様である。

実施例 8

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 176.7 mg を使用した以外は実施例 1 と同様である。

20 実施例 9

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 220.9 mg を使用した以外は実施例 1 と同様である。

実施例 10

- 25 成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 243.0 mg を使用した以外は実施例 1 と同様で

ある。

実施例 1 1

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒と Nafion(R)の混合粉末 2 5 4 . 0 m g を使用した以外は実施例 1 と同様である。

比較例 1

上記の窒素含有活性炭化物触媒と、水素イオン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸系樹脂である Nafion(R)112 のエタノール溶液とを、炭化物触媒と Nafion(R)112 との両固形分の質量比が約 8 0 : 2 0 の割合になるように混合した後、さらにエタノールを加えたスラリーをカーボンシートに塗布した。乾燥後、0 . 5 k N / c m² の圧力で加圧し、直径 1 5 m m の円盤状に打ち抜き、酸素電極を作製した。

比較例 2

比較例 1 の工程において、触媒のスラリーを塗布する工程をさらに 2 回繰り返した以外は比較例 1 と同様である。

実施例 1 ~ 1 1 、及び比較例 1 と 2 によって作製した酸素電極における活性炭化物触媒の面密度を表 8 に示す。

表 8

	活性炭化物触媒の面密度 (mg / cm^2)	出力密度 (mW / cm^2)
実施例 1	5	1.3
実施例 2	10	2.2
実施例 3	15	2.8
実施例 4	20	4.6
実施例 5	40	7.3
実施例 6	50	12.5
実施例 7	60	18.2
実施例 8	80	22.8
実施例 9	100	25.0
実施例 10	110	24.5
実施例 11	115	20.5
比較例 1	2	0.5
比較例 2	6	1.7

比較例 1 と 2 のように、塗布を繰り返す方法では塗布回数は 3 回が限度であった。これ以上塗布を繰り返そうと思っても、塗布層の剥がれ落ちが顕著になり、塗布によって、窒素含有活性炭化物触媒の面密度をこれ以上高めることは困難であった。

一方、実施例 1 ～ 11 では成形性がよく、任意の触媒の面密度を有する電極を作製することが可能である。成形体は強靱であるので、カーボンシートなどの電極支持体を用いずに、電極を作製することができる点が 1 つの特徴である。

10 <燃料電池特性 1> <触媒の面密度による変化>

図 10 に示した燃料電池に、実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 と 2 で作製された膜－電極接合体 (MEA) を組み込み、燃料電極に加湿した水素を流速 $30 \text{ ml} / \text{min}$ で供給し、酸素電極には空気を流速 $20 \text{ ml} / \text{min}$ で供給し、燃料電池の酸素電極としての特性を調べた。ここで、

水素は酸素に比べて大過剰に加えられており、酸素の供給量も得られた出力電流に比して十分過剰である。表 8 及び図 13 に、これらの燃料電池が出力電圧 0.4 V で発電している時の出力密度（以下、同様。）を示す。

- 5 表 8 及び図 13 に示されるように、実施例 1 ～ 9 では、燃料電池の出力密度は触媒の面密度の増大にしたがって向上した。一方、実施例 10 以降は出力の減少が観察された。これは触媒の面密度の増加によって、酸素電極での反応速度は増加するものの、電極の厚みの増加等によって電池系の内部抵抗が増大し、その方が反応速度の増加よりも優勢であったためと考えられる。

- 比較例 1 と 2 に示す、従来の塗布法でも触媒の積載密度は $6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ までは実現可能である。従って、本実施例の加圧成形ディスク電極はいずれの触媒密度でも燃料電池の酸素電極としての性能を持つが、本発明の効果を十分に発揮する触媒の面密度としては、 $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、
15 $110 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下までの範囲が実用上好ましい。

<燃料電池特性 2> <パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率>

次に、パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率の適切な範囲を検討した。

- 20 酸素電極の反応が起こるためには、既述した（式 4）で明らかなように、酸素の吸着、水素イオンの伝導、及び電子の伝導がすべて可能な場所が必要である。この場所を 3 相界面と言い、空気相と、水素イオン伝導体であるパーフルオロスルホン酸系樹脂と、電極（触媒）との界面に形成される。

- 25 電極の作製に用いられるパーフルオロスルホン酸系樹脂が少なすぎると十分な面積の 3 相界面が形成されない。また、多すぎると、パーフルオロスルホン酸系樹脂が、空気相から触媒までの酸素の流路を遮断して

しまう。いずれの場合も、良好な発電特性が得られない。従って、パーフルオロスルホン酸系樹脂の量をバランスのとれた適切な範囲に保つことは、電極作製上、非常に重要である。

実施例 1 2

- 5 窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が97:3の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

実施例 1 3

- 10 窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が95:5の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

実施例 1 4

- 15 窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が90:10の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

実施例 1 5

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が90:10の割合になるように混合した。実施例4と同一である。

20 実施例 1 6

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が70:30の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

実施例 1 7

- 25 窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が50:50の割合になるように混合した以外は、実施例4

と同様である。

実施例 1 2 ～ 1 7 で製作した電極を用いて燃料電池酸素極触媒としての特性を調べた。出力電圧 0.4 V による発電時の出力電力密度を表 9 及び図 1 4 に示す。

5 表 9

	Nafion(R) の比率 (質量%)	出力密度 (mW / c m ²)
実施例 1 2	3	—
実施例 1 3	5	2.7
実施例 1 4	10	6.5
実施例 1 5	20	4.6
実施例 1 6	30	2.4
実施例 1 7	50	0.1

実施例 1 2 においてはバインダーも兼ねるパーフルオロスルホン酸系樹脂である Nafion(R) の混合比率が 3 質量% 以下の場合では形態を保持する力が弱いため、電極作製時に壊れてしまい、性能を評価することができなかった。表 1 0 及び図 1 4 の結果が示すとおり、Nafion(R) の混合比率が 1 0 質量% の場合が最も出力が良好であり、それ以上の混合比率では酸素の流路が遮断されるため出力は急激に減少し、Nafion(R) の混合比率が 5 0 質量% ではほとんど発電特性は得られなかった。よって本発明の本来の効果を十分に発揮するためのパーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率は、5 質量% 以上、3 0 質量% 以下であることが望ましい。

10 < 燃料電池特性 3 > < 加圧成形時の圧力の影響 >

次に、加圧成形時の圧力の適切な範囲を検討した。

加圧成形によるディスク電極の作製では、パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合率の他に、成形時の圧力もまた重要である。なぜなら圧力が

低すぎるとディスクの成形には至らず、また成形に至っても触媒粒子同士の接触が弱いため、粒子間の接触抵抗が増大する原因となる。一方、圧力が高すぎる場合は酸素の流路を遮断してしまうため、好ましくない。

実施例 18

- 5 ディスク電極作製時の加圧圧力を 1.4 kN/cm^2 とした以外は実施例 4 と同様である。

実施例 19

ディスク電極作製時の加圧圧力を 2.8 kN/cm^2 とした以外は実施例 4 と同様である。

10 実施例 20

ディスク電極作製時の加圧圧力を 5.6 kN/cm^2 とした以外は実施例 4 と同様である。

実施例 21

- 15 ディスク電極作製時の加圧圧力を 11.3 kN/cm^2 とした以外は実施例 4 と同様である。

実施例 22

ディスク電極作製時の加圧圧力を 17.0 kN/cm^2 とした以外は実施例 4 と同様である。

実施例 23

- 20 ディスク電極作製時の加圧圧力を 22.6 kN/cm^2 とした。実施例 4 と同一である。

実施例 24

ディスク電極作製時の加圧圧力を 28.2 kN/cm^2 とした以外は実施例 4 と同様である。

25 実施例 25

ディスク電極作製時の加圧圧力を 34.0 kN/cm^2 とした以外は

実施例 4 と同様である。

実施例 2 6

ディスク電極作製作時の加圧圧力を 39.6 kN/cm^2 とした以外は実施例 4 と同様である。

- 5 実施例 1 8 ～ 2 6 で製作した電極を用いて燃料電池酸素極触媒としての特性を調べた。出力電圧 0.4 V による発電時の出力電力密度を表 1 0 及び図 1 5 に示す。

表 1 0

	加圧圧力 (kN/cm^2)	出力密度 (mW/cm^2)
実施例 1 8	1.4	—
実施例 1 9	2.8	3.4
実施例 2 0	5.6	4.1
実施例 2 1	11.3	4.2
実施例 2 2	17.0	4.5
実施例 2 3	22.6	4.6
実施例 2 4	28.2	4.1
実施例 2 5	34.0	4.0
実施例 2 6	39.6	2.5

- 10 実施例 1 8 の工程では成形時の圧力が低すぎたことから、ディスクの成形には至らなかった。成形の圧力は 22.6 kN/cm^2 の時がもっとも良好な出力を示しており、それ以上の圧力では酸素流路の遮断により特性が悪化する。特に 39.6 kN/cm^2 以降の圧力は本発明の製作工程に適さない。よって本発明の効果を十分に発揮するための成形圧力は、
- 15 2.8 kN/cm^2 以上、 39.6 kN/cm^2 以下であることが望ましい。

上記のように、本発明に基づく実施例によれば、窒素含有活性炭化物触媒のような効率の低い触媒でも、燃料電池の酸素電極として用いることができ、触媒の厚さ（触媒の面密度）、パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率、及び加圧成形時の圧力等を適切に選択することで燃料電池の発電特性を向上させることが可能であり、従来技術である塗布法より優れた発電特性が得られた。

以上に述べた実施の形態及び実施例は、本発明の技術的思想に基づいて適宜変更可能である。

本発明の触媒は、窒素含有炭素質触媒と水素イオン伝導性高分子材料とを含有するので、気体分子は炭素質材料が有する内部の空孔や前記触媒中に残存する空隙を通じて、水素イオンは水素イオン伝導性高分子材料を介して、そして電子は炭素質材料を通じて、それぞれ触媒の内部を移動することができ、酸素還元反応に関与する物質のすべてが、触媒の外部と内部との間を容易に移動することができるので、触媒の表面に位置する炭素質材料ばかりでなく、触媒の内部にある炭素質材料も、効果的にその触媒作用を発揮することができる。

本発明の触媒電極は、窒素含有炭素質触媒と水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が成形されて形成されるので、触媒と同様に、気体分子は炭素質材料が有する内部の空孔や触媒電極中に残存する細孔を通じて、水素イオンは水素イオン伝導性高分子材料を介して、そして電子は炭素質材料を通じて、それぞれ触媒電極の外部と内部との間を容易に移動でき、触媒電極の内部にある炭素質材料であっても、効果的にその触媒作用を発揮することができる。

更に、本発明の触媒電極は、水素イオン伝導性高分子材料をバインダーとして加圧及び／又は加熱によって成形されるので、触媒電極の厚さや形状は、塗布法のように制限されることはない。従って、体積当たり

の効率の低い触媒に対して、触媒電極の厚さを厚くすることで十分な触媒作用を発揮させることができ、従来の塗布法による薄い触媒層の触媒電極より触媒性能の優れた触媒電極とすることができる。また、触媒電極は、それ自身が自立した形状をもつので、支持体を必要とせず、成形条件の異なる複数の触媒電極を組み合わせて用いることも容易である。

本発明の製造方法は、触媒電極の製造方法である。また、本発明の膜－電極接合体、並びに電気化学デバイスによれば、触媒電極の特徴を、電気化学反応に対して効果的に発揮させることができる。

10 産業上の利用可能性

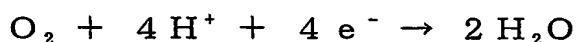
本発明は、次世代の発電装置として期待される、高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池の酸素極電極触媒などに好適に用いられ、白金使用量の少ない低コストの上記燃料電池を実現し、その普及に寄与することができる。

請求の範囲

1. 炭素及び窒素を含有し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる触媒。

5

2. 酸素を還元する次式の反応：



を促進する触媒であって、炭素及び窒素を必須の構成元素とし、且つ表面における、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる酸素還元触媒である、請求項1に記載した触媒。

10

3. 電子スピン共鳴測定において、 g 値が $1.9930 \sim 2.0000$ である第1の不對電子が、 $3.1 \times 10^{19}/\text{g}$ 以下のスピン密度で含まれ、且つ、 g 値が $2.0020 \sim 2.0026$ である第2の不對電子が、 $6.0 \times 10^{14}/\text{g}$ 以上のスピン密度で含まれるように制御された活性炭からなる、触媒。

15

4. 電子スピン共鳴測定において、前記第1の不對電子がパウリ常磁性を示し、且つ前記第2の不對電子がキュリー常磁性を示す、請求項3に記載した触媒。

20

5. 表面における原子数百分率で窒素原子が $0.96 \text{ mol}\%$ 以上含まれる、請求項1又は2に記載した触媒。

25

6. $\text{N}1s$ 電子の結合エネルギーが $398.5 \pm 0.5 \text{ eV}$ である第1の窒素原子と、前記結合エネルギーが $401 \pm 0.5 \text{ eV}$ である第2の

窒素原子と、前記結合エネルギーが 403.5 ± 0.5 eV である第3の窒素原子との少なくとも1つを有する、請求項1又は2に記載した触媒。

5 7. 表面における原子数百分率で、前記第1の窒素原子が0.22 mol%以上含まれ、前記第2の窒素原子が0.53 mol%以上含まれ、又は前記第3の窒素原子が0.21 mol%以上含まれる、請求項6に記載した触媒。

10 8. 炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成する工程と、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活する工程とを有し、シェイクアップ過程に關与する炭素の存在比率、及び／又は、g値が1.9930～2.0000である第1の不對電子のスピン密度と、g値が2.0020～2.0026である第2の不對電子のスピン密度とを制御する、触媒の
15 製造方法。

9. 炭素質固体原料と窒素含有有機化合物との混合物粉末、又は窒素含有有機高分子化合物粉末を焼成し、得られた前記窒素含有炭化物粉末を水蒸気賦活することによって、窒素含有活性炭化物からなる酸素還元
20 触媒を製造する、請求項8に記載した触媒の製造方法。

10. 前記焼成を行う温度によって前記制御を行う、請求項8に記載した触媒の製造方法。

25 11. 前記炭素質固体原料と前記窒素含有有機化合物との混合比率によって前記制御を行う、請求項9に記載した触媒の製造方法。

12. 用いられる前記窒素含有有機高分子化合物材料の選択によって前記制御を行う、請求項9に記載した触媒の製造方法。

5 13. 前記炭素質固体原料として石炭系バインダーピッチを用いる、請求項9に記載した触媒の製造方法。

14. 前記窒素を含有する有機化合物としてメラミン又はヒドラジンを
用いる、請求項9に記載した触媒の製造方法。

10

15. 前記窒素を含有する有機高分子化合物としてポリアクリロニトリル、メラミン樹脂、ナイロン、ゼラチン又はコラーゲンを用いる、請求項9に記載した触媒の製造方法。

15 16. 前記焼成と前記水蒸気賦活とを、高純度窒素気流中、温度1000℃で行う、請求項8に記載した触媒の製造方法。

17. 複数の電極と、前記複数の電極に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記複数の電極の少なくとも1つに、請求項1～7のいずれかに記載した触媒を含む電気化学デバイス。
20

18. 燃料電池として構成された、請求項17に記載した電気化学デバイス。

25 19. 前記触媒を酸素極触媒として含む、請求項18に記載した電気化学デバイス。

20. 酸素を還元する次式の反応：

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$
を促進する窒素含有炭素質触媒と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する触媒。

5 21. 前記水素イオン伝導性高分子がパーフルオロスルホン酸系樹脂である、請求項20に記載した触媒。

22. 前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率が5質量%以上、30質量%以下である、請求項21に記載した触媒。

10

23. 単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の質量が 10 mg/cm^2 以上、 110 mg/cm^2 以下である、請求項20に記載した触媒。

24. 酸素を還元する次式の反応：

15
$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$
を促進する窒素含有炭素質触媒、及び／又はこの触媒を担持した導電性材料と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が加圧及び／又は加熱によって成形されてなる、触媒電極。

20 25. 前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料と導電性材料との前記粉末状混合物が成形されてなる、請求項24に記載した触媒電極。

26. 2.8 kN/cm^2 以上、 39.6 kN/cm^2 以下の成形圧力
25 によって成形された、請求項24に記載した触媒電極。

27. 前記水素イオン伝導性高分子がパーフルオロスルホン酸系樹脂である、請求項24に記載した触媒電極。

28. 前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率が5質量%以上、
5 30質量%以下である、請求項27に記載した触媒電極。

29. 単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の質量が10mg/cm²以上、110mg/cm²以下である、請求項24に記載した触媒電極。

10

30. 酸素を還元する次式の反応：

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$
を促進する窒素含有炭素質触媒、及び／又はこの触媒を担持した導電性材料と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物を作製する工程と、この粉末状混合物を
15 加圧及び／又は加熱によって成形する工程とを有する、触媒電極の製造方法。

31. 前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料と導電性材料との前記粉末状混合物を作製して、これを成形する、請求項
20 30に記載した触媒電極の製造方法。

32. 2.8kN/cm²以上、39.6kN/cm²以下の圧力によって成形する、請求項30に記載した触媒電極の製造方法。

25 33. 前記水素イオン伝導性高分子としてパーフルオロスルホン酸系樹脂を用いる、請求項30に記載した触媒電極の製造方法。

34. 前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率を5質量%以上、30質量%以下とする、請求項33に記載した触媒電極の製造方法。

5 35. 請求項24～29のいずれか1項に記載した触媒電極が水素イオン伝導性膜と接合されてなる膜－電極接合体。

36. 前記触媒電極と水素電極との間に前記水素イオン伝導性膜が挟持されてなる、請求項35記載した膜－電極接合体。

10

37. 請求項35に記載した膜－電極接合体が電気化学反応部に用いられている電気化学デバイス。

38. 電池として構成された、請求項37に記載した電気化学デバイス。
15

39. 前記電池が燃料電池である、請求項38に記載した電気化学デバイス。

1/14

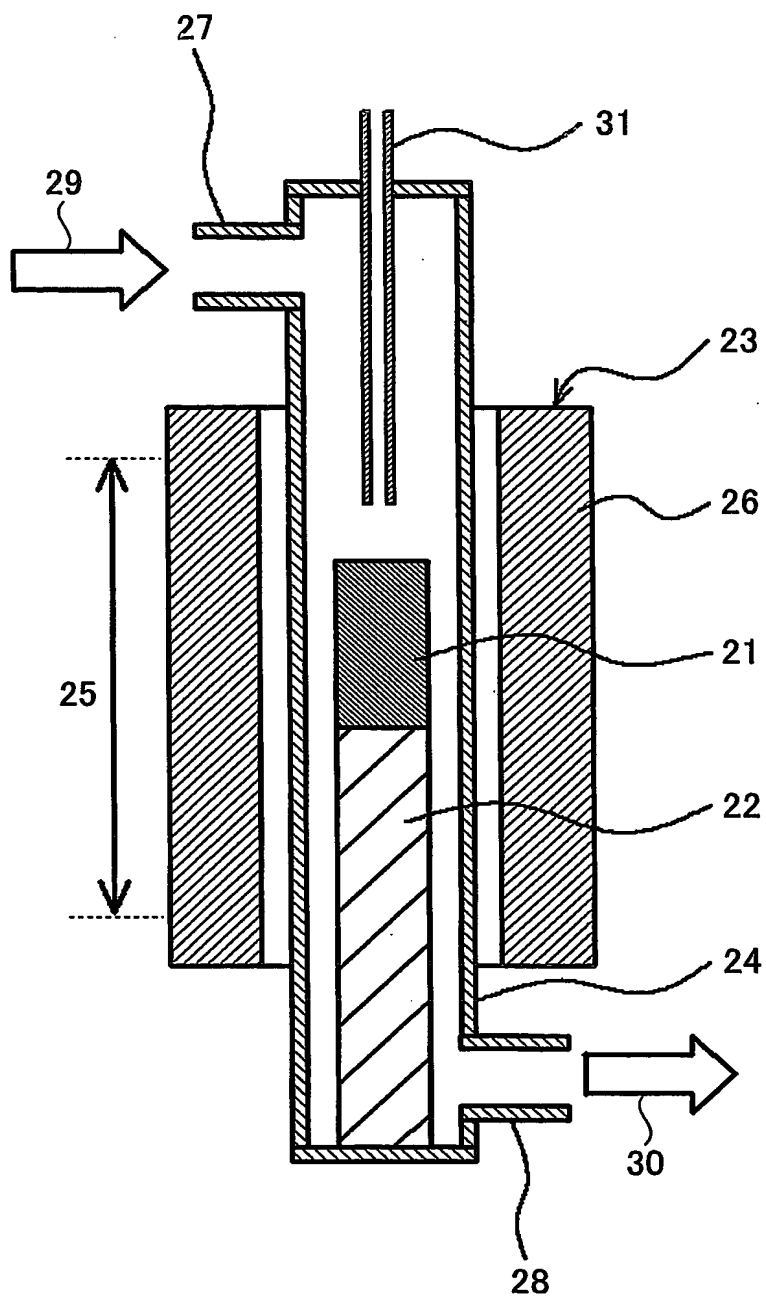


Fig.1

2/14

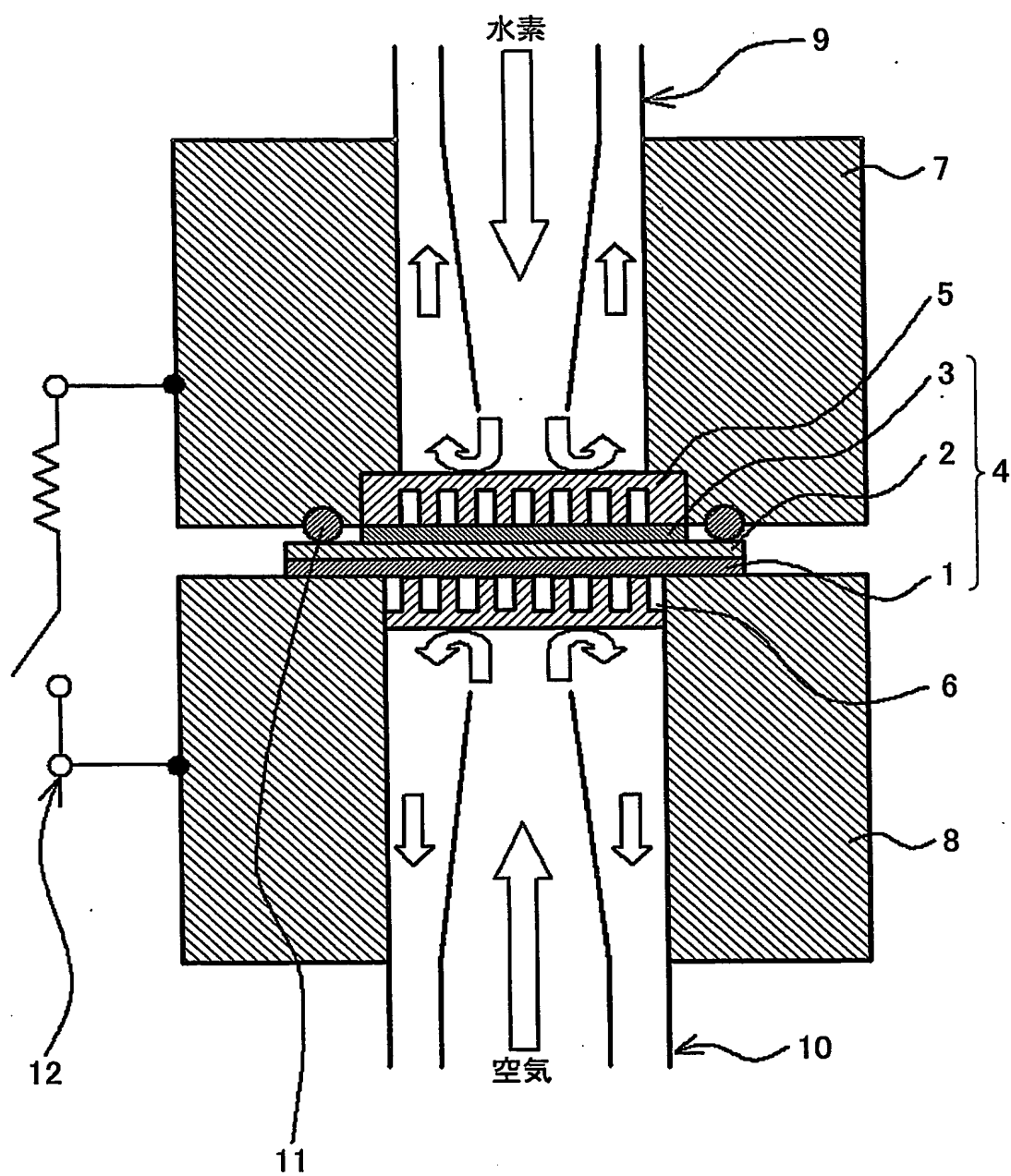


Fig.2

3/14

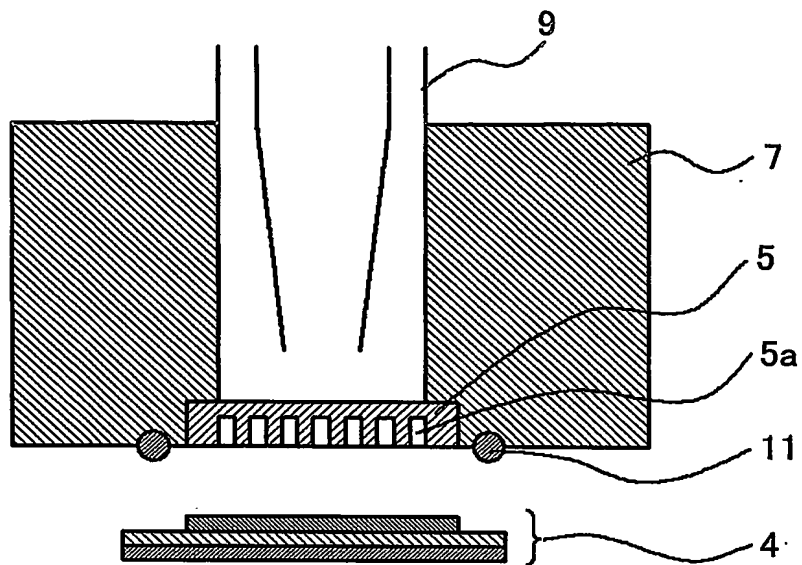


Fig.3A

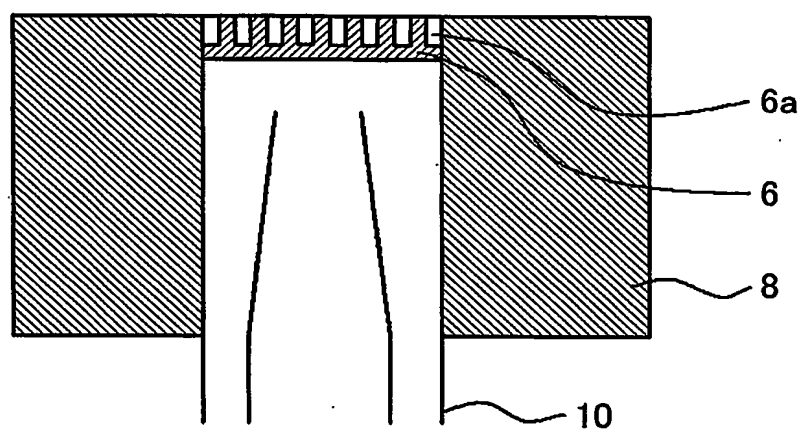
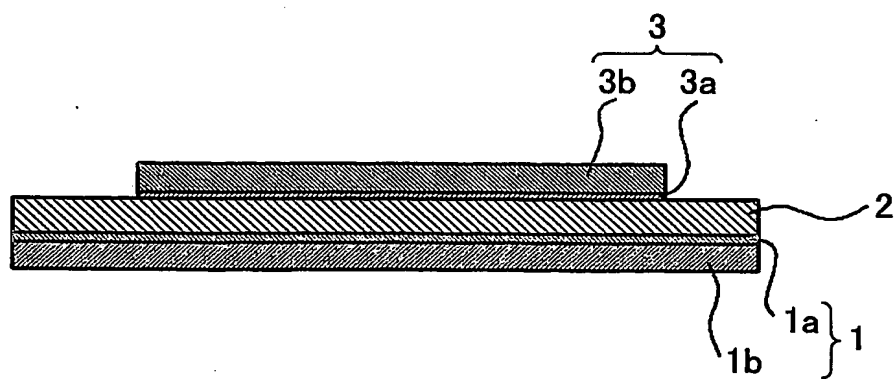


Fig.3B



4/14

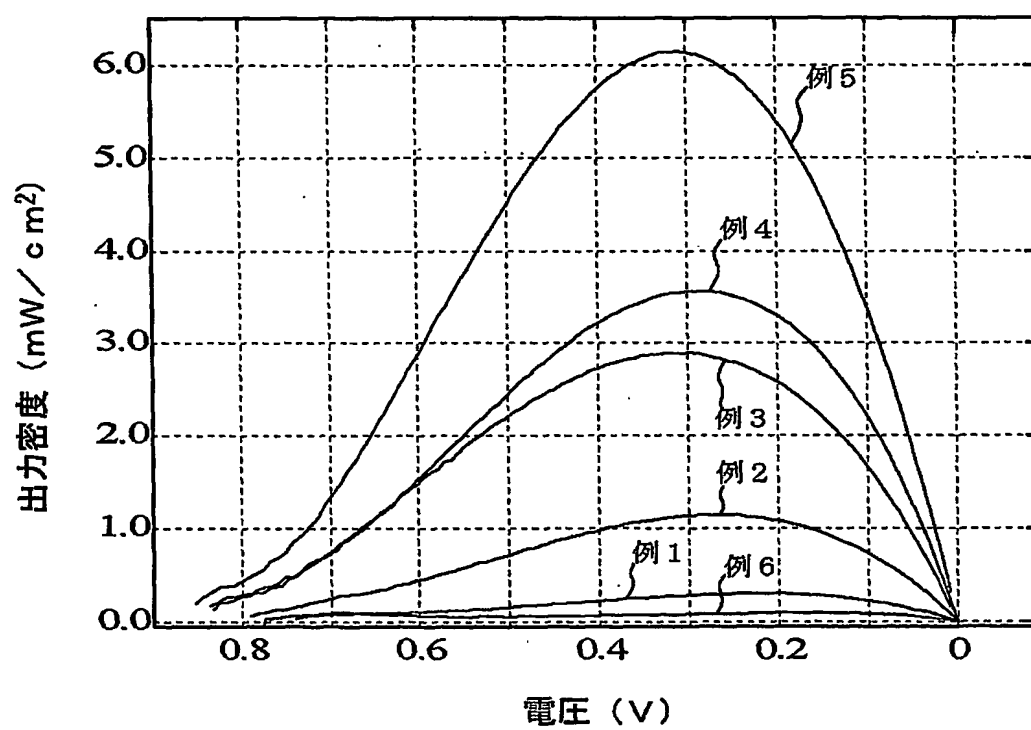


Fig.4

5/14

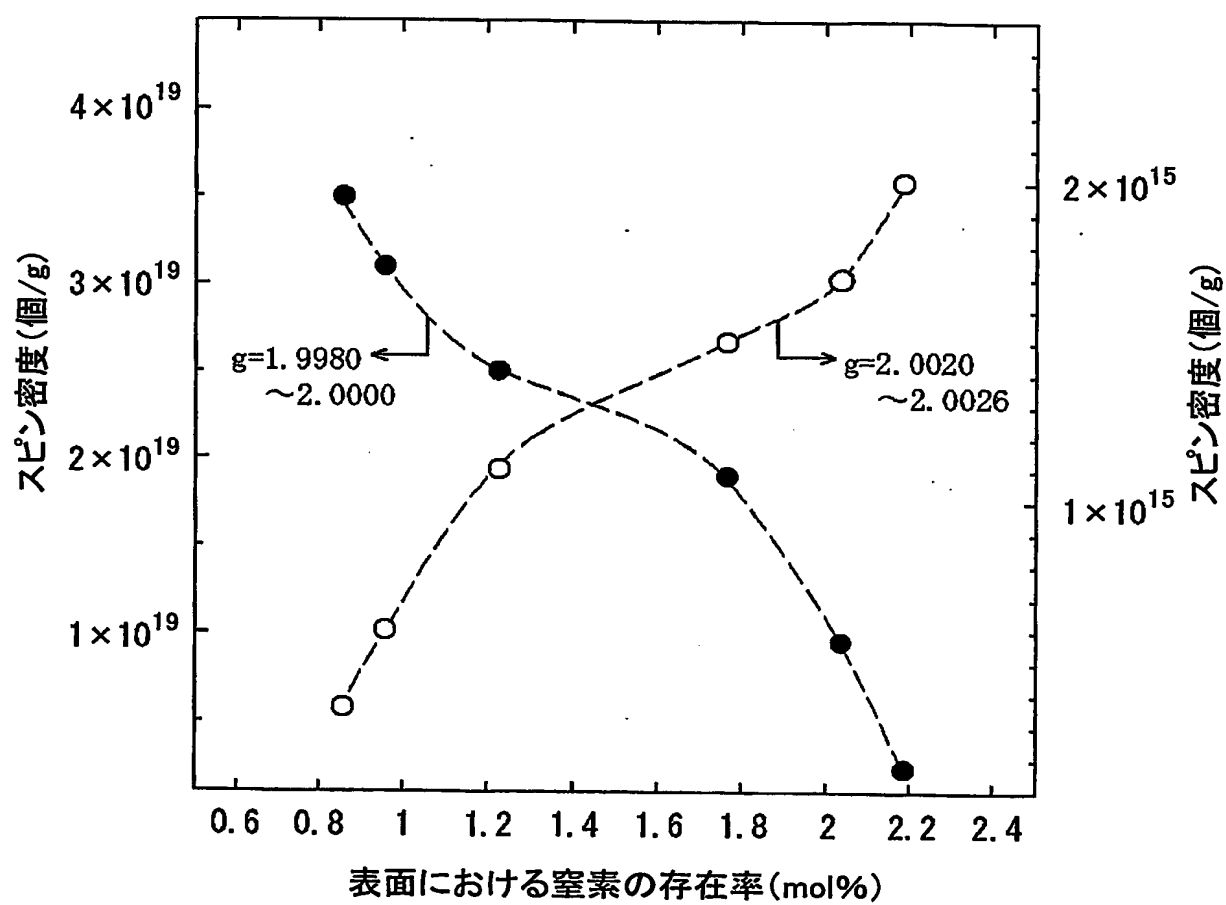


Fig.5

6/14

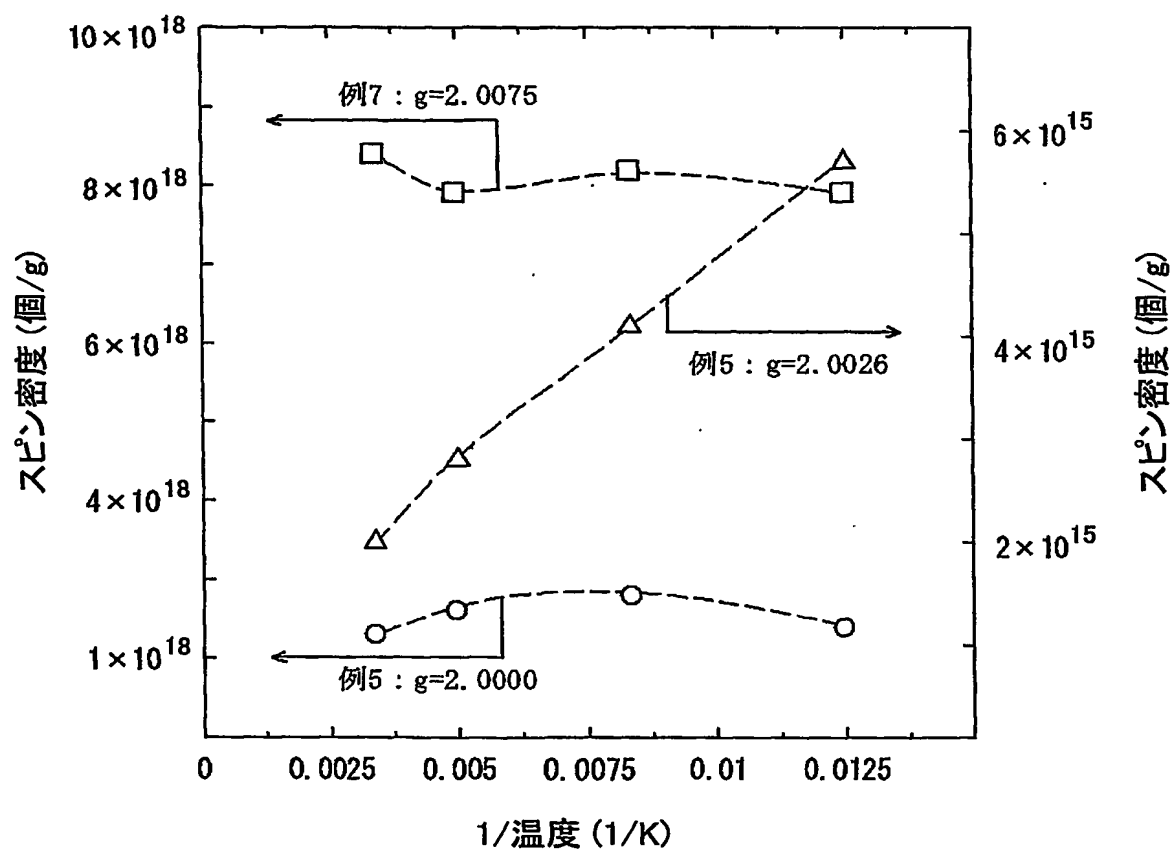


Fig.6

7/14

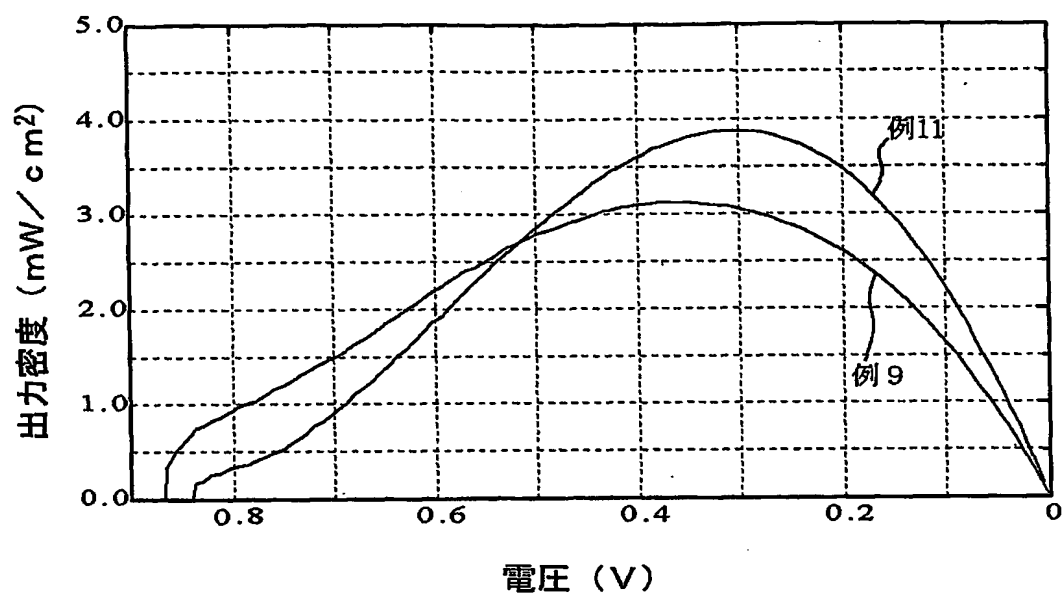


Fig.7

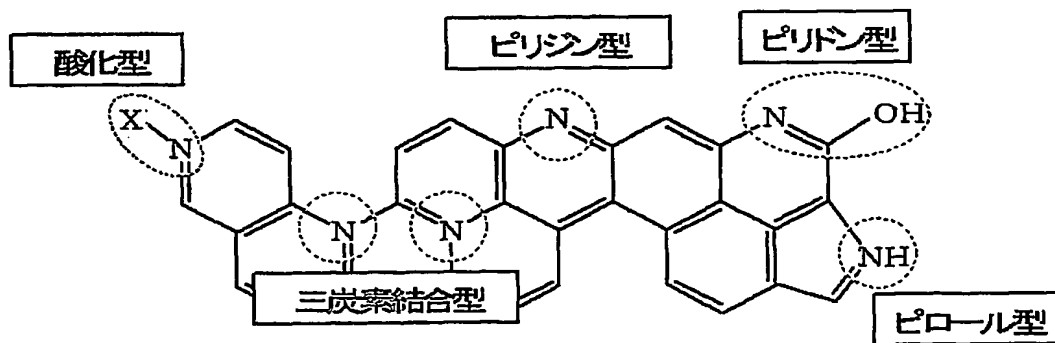
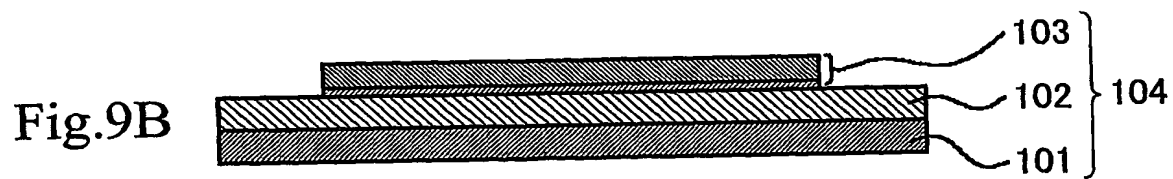
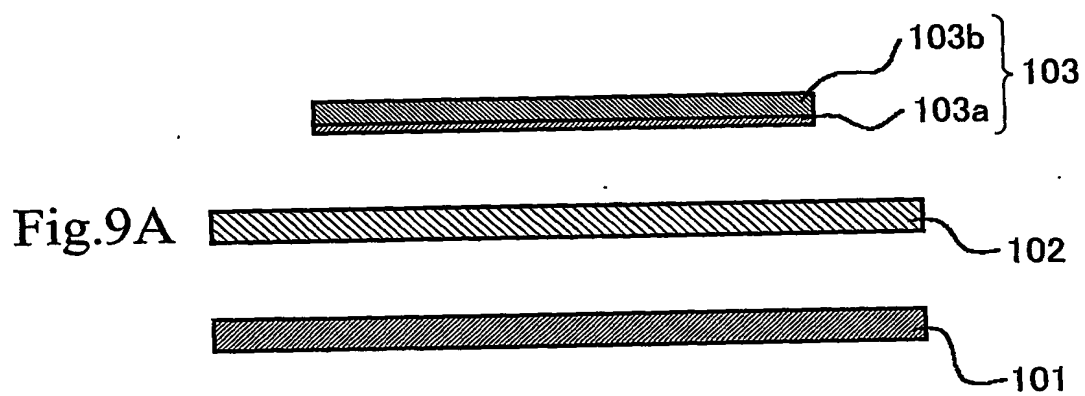


Fig.8

8/14



9/14

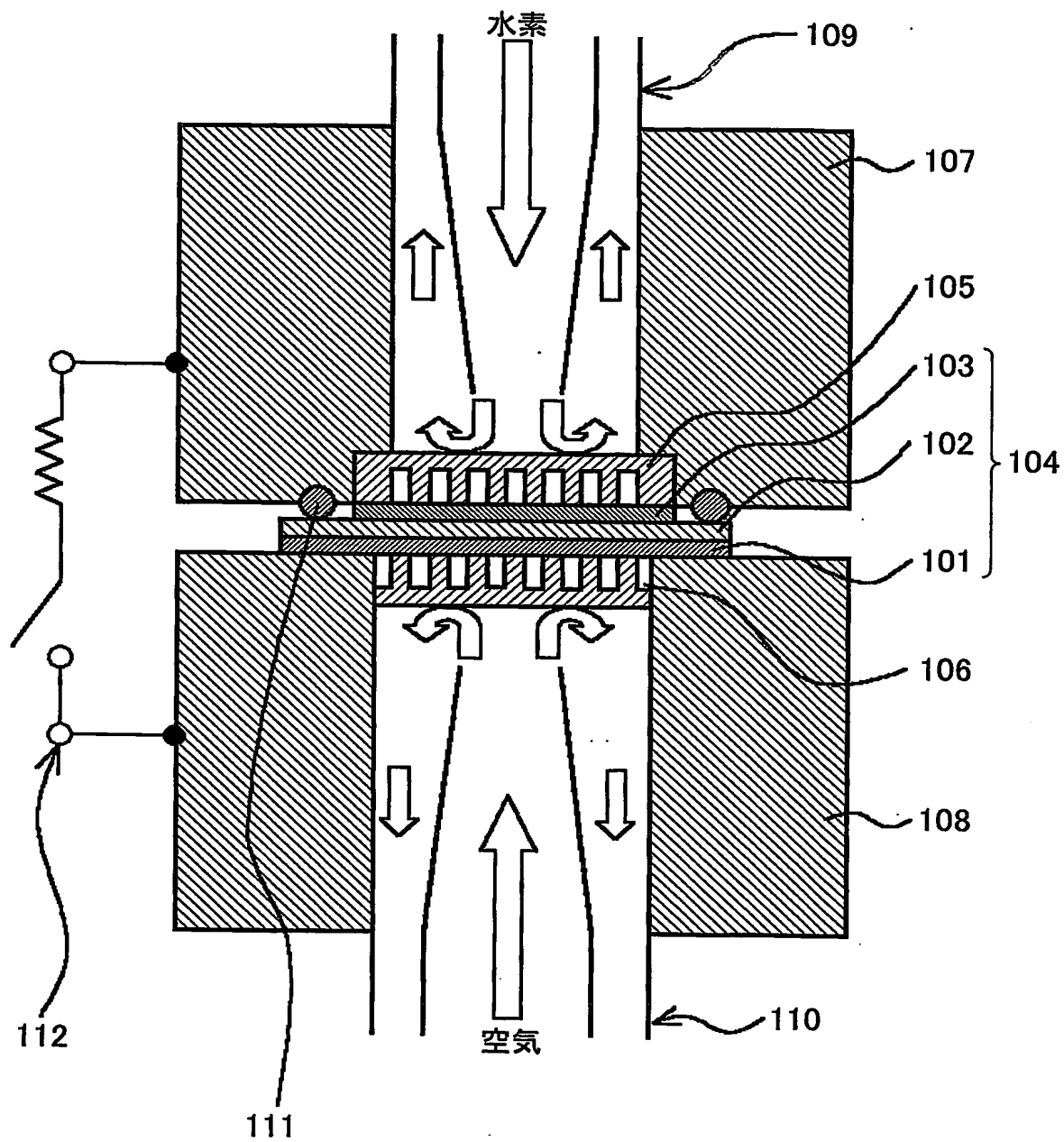


Fig.10

10/14

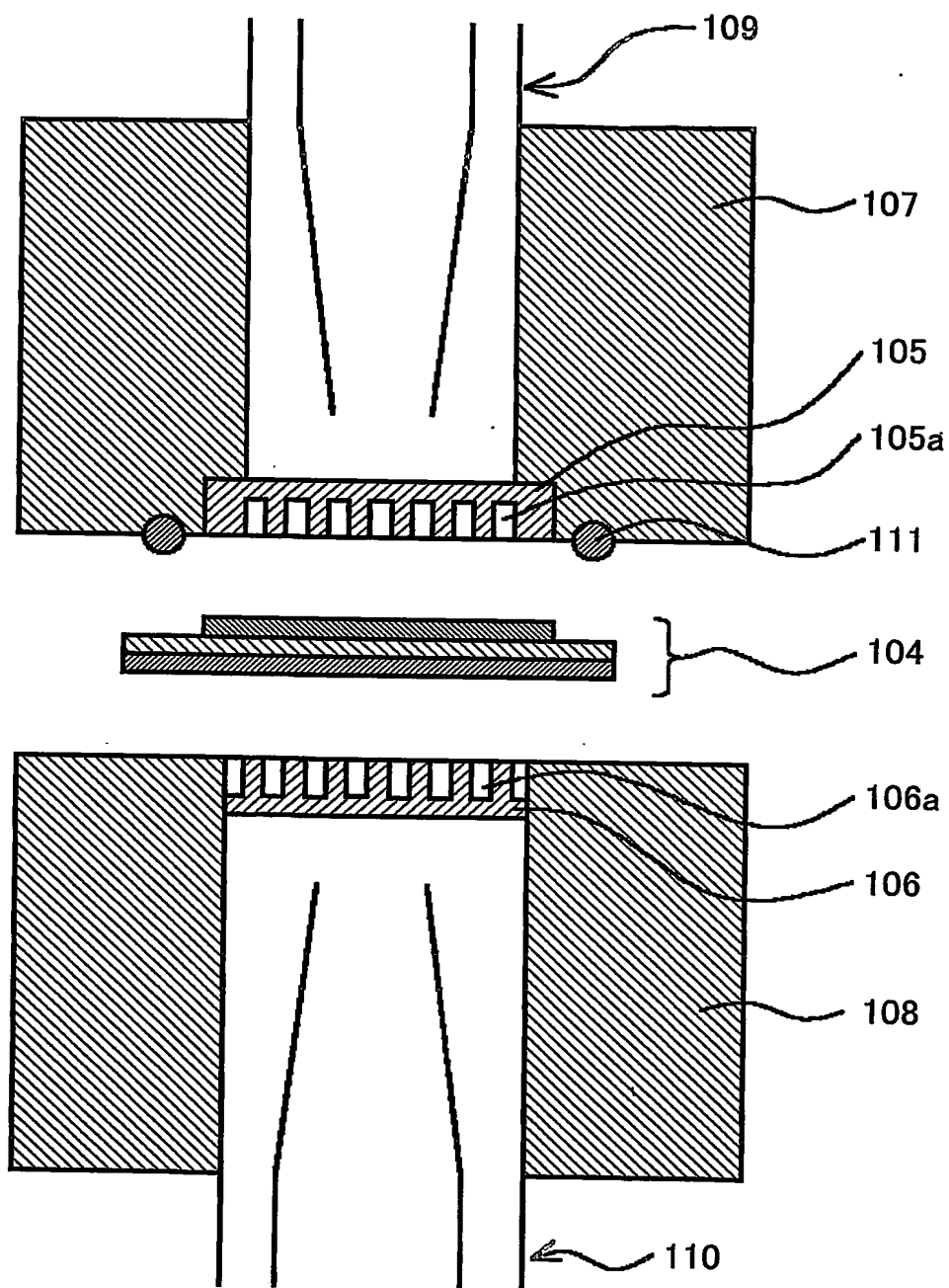


Fig.11

11/14

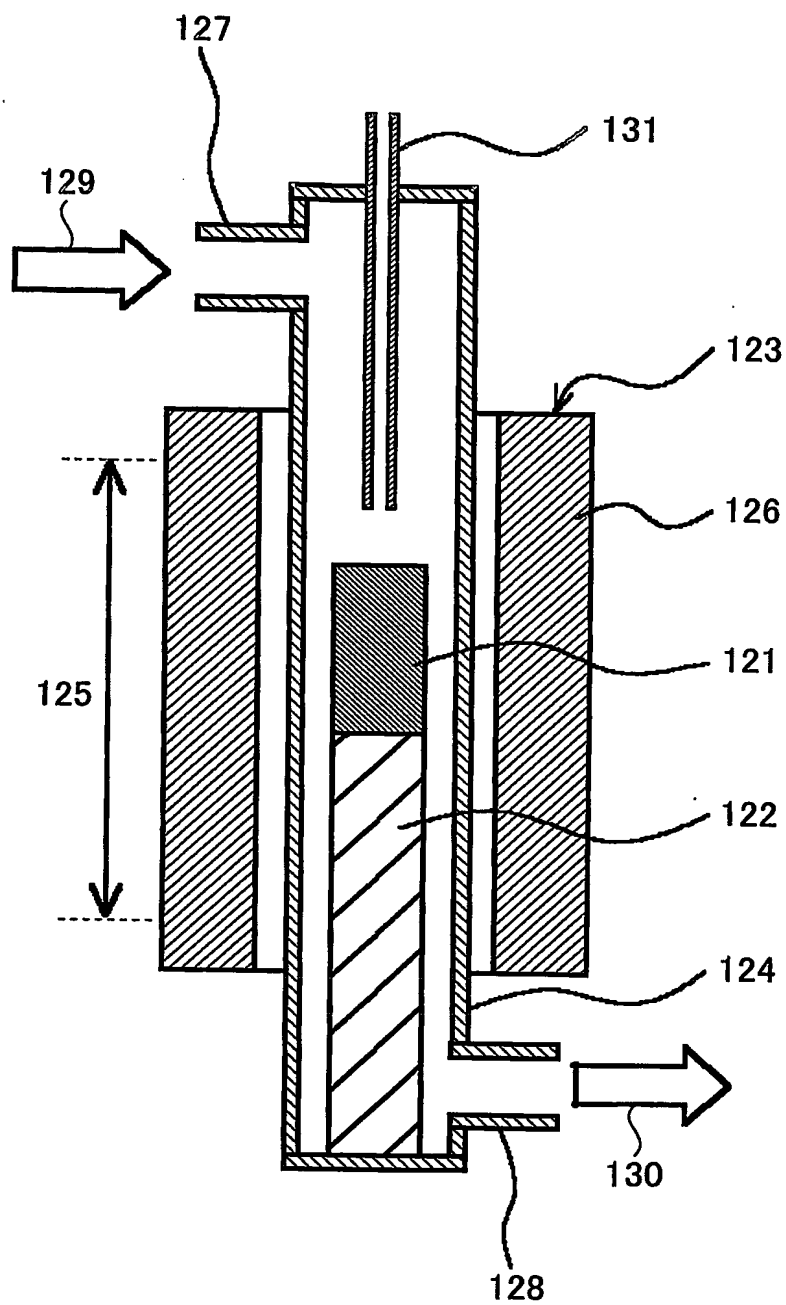


Fig.12

12/14

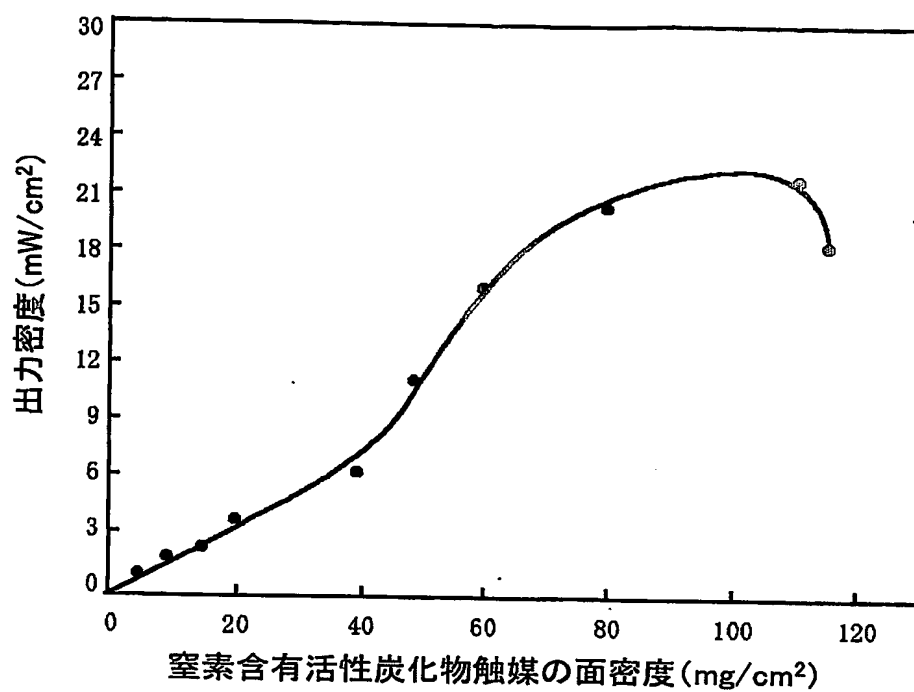


Fig.13

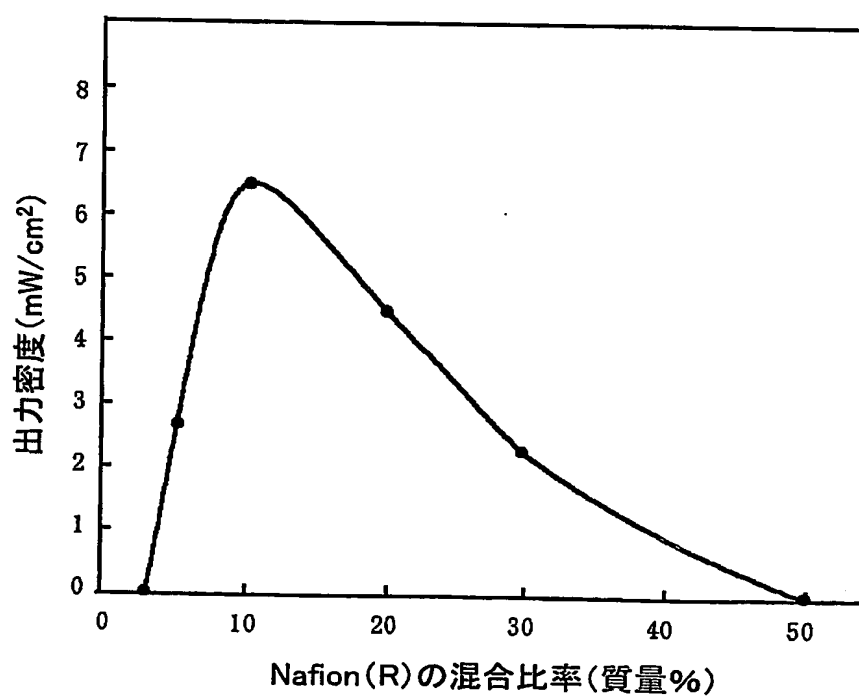


Fig.14

13/14

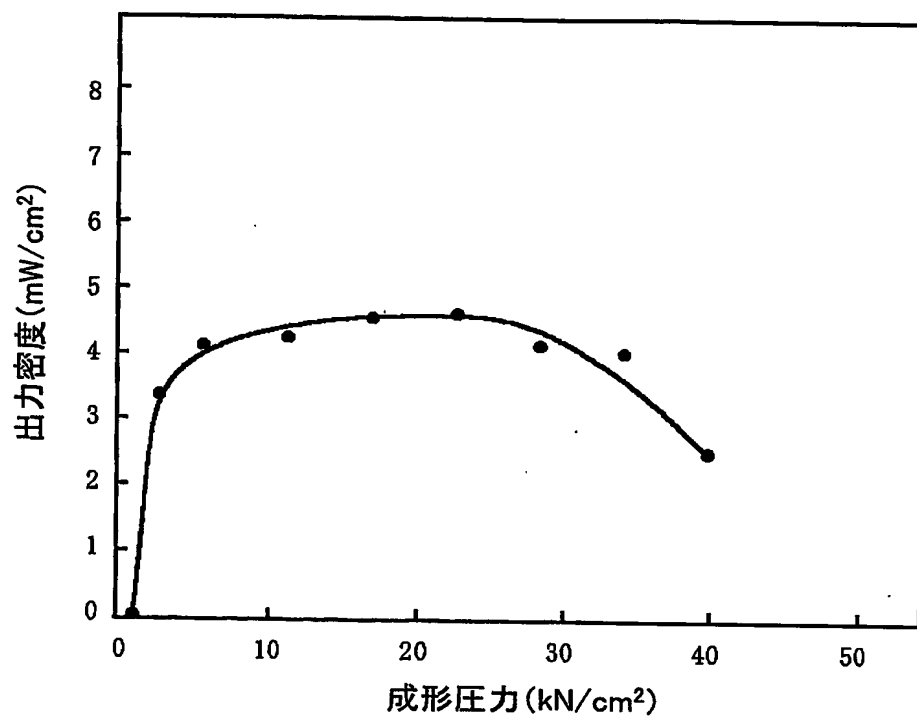
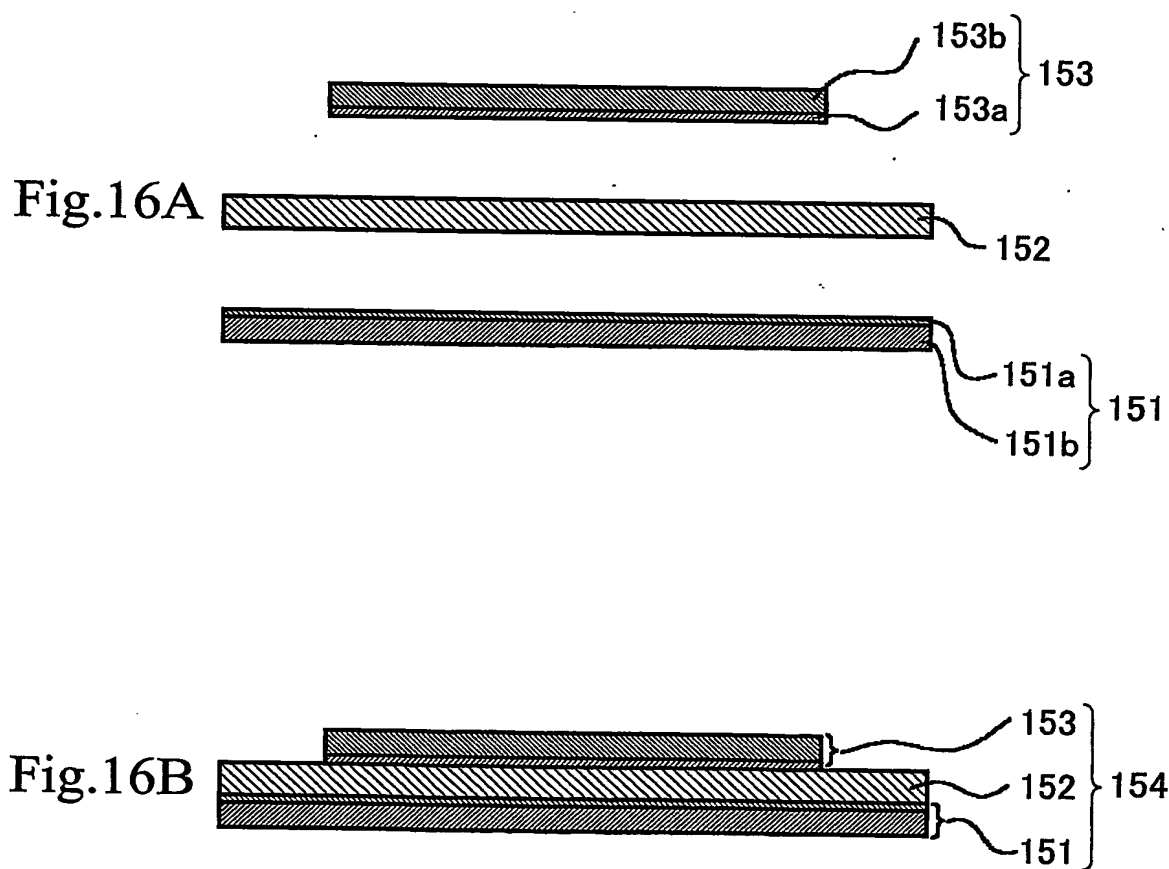


Fig.15

14/14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/24, 31/30, H01M4/90, 4/96, 8/10, C01B31/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, H01M4/86-4/98, C01B31/00-31/36, D01F9/08-9/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 47-021388 A (Siemens AG.), 03 October, 1972 (03.10.72),	1-2, 5-7, 17-19
Y	Page 1, right column, lines 4 to 7, 18 to 19;	8-12, 14-16
A	page 2, lower left column, line 4 to lower right column, line 5, lower right column, lines 10 to 17; page 3, lower left column, line 13 to lower right column, line 8; example 1 & US 3755193 A column 1, lines 17 to 21, 33 to 35; column 2, lines 22 to 46, 59 to 67; column 4, lines 1 to 19; example 1	13
Y	JP 05-239720 A (Toyobo Co., Ltd.),	8-12, 14-16
X	17 September, 1993 (17.09.93),	1, 5-7, 8-16
A	Claim 1; Par. Nos. [0007], [0009], [0011], [0021] (Family: none)	2, 17-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 August, 2004 (09.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A	F. JAOUEN et al., Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed on Various Carbon Supports, Journal of Physical Chemistry B, 13 February, 2003 (13.02.03), Vol.107, No.6, pages 1376 to 1386; gist JP 62-006918 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January, 1987 (13.01.87), (Family: none)	1-2, 5-7, 17-19 8-16 1-2, 5-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005492

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

There are six independent claims among the claims 1-39. Among them, claim 8 claims a production process relating to claim 1 or 3, and claims 24 and 30 involve special technical features corresponding to that of claim 20. However, the "special technical feature" of claim 1 is a catalyst constituted of a material containing carbon and nitrogen wherein the presence ratio of carbon participating in shakeup process is controlled. The "special technical feature" of claim 3 is a catalyst controlled so that in the electron spin resonance measurement, unpaired electrons are contained in a specified electron spin density. The "special technical feature" of claim 20 is a catalyst capable (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-2 and 5-19 (with respect to claims 8-16, only part relevant to claim 1)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005492

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

of accelerating oxygen reduction reaction which contains a nitrogenous carbonaceous catalyst and a hydrogen ion conducting polymer material. These inventions, since there is no technical relationship thereamong involving one or more of the same or corresponding special technical features, cannot be found as being linked with each other so as to form a single general inventive concept. Therefore, three inventions are claimed in the claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J27/24, 31/30, H01M4/90, 4/96, 8/10
C01B31/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J21/00-38/74, H01M4/86-4/98
C01B31/00-31/36, D01F9/08-9/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 47-021388 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 1972.10.03	1-2, 5-7, 17-19
Y	第1頁右欄第4-7行, 第18-19行, 第2頁左下欄第4行-右下欄第5行,	8-12, 14-16
A	第2頁右下欄第10-17行, 第3頁左下欄第13行-右下欄第8行, 実施例1 & US 3755193 A 第1欄第17-21行, 第33-35行, 第2欄第22-46行, 第59-67行, 第4欄1-19行, 実施例1	13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 05-239720 A (東洋紡績株式会社) 1993.09.17	8-12, 14-16
X	[請求項1], [0007], [0009], [0011], [0021]段落	1, 5-7, 8-16
A	(ファミリーなし)	2, 17-19
X	F. JAOUEN et al., Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate	1-2, 5-7, 17-19
A	Adsorbed on Various Carbon Supports, Journal of Physical Chemistry B, 2003.02.13, Vol.107, No.6, pp1376-1386 要旨	8-16
A	JP 62-006918 A (旭化成工業株式会社) 1987.01.13 (ファミリーなし)	1-2, 5-19

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-39には独立請求項が6つ存在し、そのうち請求の範囲8は、請求の範囲1又は3に関する製造方法であり、請求の範囲24及び30は、請求の範囲20と対応する特別な技術的特徴を含むものである。しかし、請求の範囲1の「特別な技術的特徴」は、炭素及び窒素を含有し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比が制御された材料からなる触媒であり、請求の範囲3の「特別な技術的特徴」は、電子スピン共鳴測定において、不対電子が特定の電子スピン密度で含まれるように制御された触媒であり、請求の範囲20の「特別な技術的特徴」は、酸素を還元する反応を促進する、窒素含有炭素質触媒と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する触媒であって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。したがって、請求の範囲には3つの発明が記載されている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1-2, 5-19 (8-16については請求の範囲1に関する部分のみ)

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。